

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR



**CARACTERIZACIÓN
EXPERIMENTAL DE UNA PILA DE
COMBUSTIBLE CON METANOL
DIRECTO**

Proyecto Fin de Carrera

Por
Paula Pérez Gallego

Leganés, Septiembre 2013

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TÉRMICA Y DE FLUIDOS
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

**CARACTERIZACIÓN
EXPERIMENTAL DE UNA PILA DE
COMBUSTIBLE CON METANOL
DIRECTO**

Ingeniería Industrial

Autora
Paula Pérez Gallego

Director
Juan Sánchez Monreal

Leganés, Septiembre 2013

Agradecimientos

Se acaba el gran proyecto vital que, inconscientemente, comencé hace ya algunos años. Haciendo balance, me gustaría agradecer, en primer lugar a la Universidad Carlos III de Madrid por su predisposición constante a la innovación y, a los profesores de ésta por haberme transmitido, cada uno a su manera, que nada es imposible y, que con motivación todo se puede alcanzar. Me gustaría agradecer especialmente, a los profesores del departamento de Térmica y Fluidos, por haber conseguido despertar en mi un gran interés por esta rama de la ingeniería.

Gracias a mis padres, por no permitirme abandonar durante los primeros años, cuando las cosas se tornaron más difíciles de lo esperado, y por sufrir más que yo cada vez que recibía un correo con alguna asignatura suspensa. Sería muy injusta si no agradeciera en especial a aquella persona que ha estado, literalmente, estudiando a mi lado durante todos estos años: mi hermana Claudia. Su fuerza de voluntad inquebrantable y su capacidad para reponerse a los suspensos, habituales en estas carreras, han sido, sin duda, indispensables para que yo haya podido finalizar este proyecto vital.

A Rubén, porque aunque ya no estés tan cerca, fuiste de los primeros en creer en mi.

Sin Sofia, no hubiera sido capaz de aguantar los triples turnos de biblioteca. Gracias por animarme continuamente a seguir estudiando y por regalarme frases del tipo “no hay sueño, no hay dolor naaaada, estudia, yo te admiro”. Yo si que te admiro, amiga.

A mi tutor, Juan, por haberme aguantado muchos meses diciendo: “esto no va”, por haberme animado cuando nos dimos cuenta de que tenía que repetir todos los experimentos realizados hasta el momento y, en general, por todas las horas que me ha dedicado.

Por último, pero no por ello menos importante, tengo que agradecer a Nano haber tenido paciencia infinita conmigo este último año, dando respuesta a todas mis curiosidades y, en particular, por haberme ayudado estos meses previos al proyecto fin de carrera. Gracias por haber conseguido florecer mi lado más friki, por hacerme ver que en la experimentación la falta de resultados no es el fin del mundo. Gracias por, a pesar de descubrir que no soy normal, haberte quedado cerca.

Resumen

En los últimos años, las pilas de combustible y, en particular, las que emplean metanol, están teniendo un importante desarrollo y son múltiples las aplicaciones en las que se pretenden implantar. Existen numerosos modelos teóricos que simulan el comportamiento de las pilas, pero es importante complementarlos con resultados experimentales. En este documento se describen los primeros ensayos realizados con una pila de metanol en una instalación de nueva adquisición, así como un análisis detallado de los resultados obtenidos. Las dos técnicas experimentales más empleadas para estudiar el funcionamiento de las pilas de combustible son las curvas de polarización y las EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy). Las curvas de polarización permiten conocer el comportamiento del conjunto de las pilas de combustible y las EIS ayudan a completar el conocimiento de éstas desarrollando los fenómenos que ocurren en su interior, como los mecanismos de transporte o las pérdidas asociadas a su uso. Esta última técnica de experimentación permite, además, analizar el ajuste de datos experimentales a circuitos equivalentes teóricos que representan el comportamiento de la pila.

Tras la puesta en marcha de la instalación, con el fin de familiarizarse con el comportamiento general de la pila de combustible, se han realizado un conjunto de experimentos variando los parámetros de entrada, como la concentración, la temperatura y el caudal. En este documento se presentan los resultados de esos ensayos realizando un análisis y postproceso de los mismos.

Para realizar modificaciones en los reactivos suministrados a la pila, se hace uso de una instalación experimental diseñada específicamente para controlar, suministrar, analizar y postprocesar el comportamiento de pilas de combustible que emplean electrolito polimérico.

Este proyecto fin de carrera se engloba en el marco del proyecto de investigación ENE 2011 - 24574 del plan nacional en el que están actualmente trabajando dos profesores titulares y dos estudiantes de doctorado de la Universidad Carlos III de Madrid.

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	III
1. Introducción	1
1.1. Origen y evolución	1
1.2. Descripción y funcionamiento	2
1.3. Tipos de pilas de combustible	3
1.4. Termodinámica de las pilas de combustible	5
1.5. Electroquímica básica de las pilas DMFC	5
1.6. Técnicas de caracterización	7
1.7. Objetivo del proyecto	8
2. Instalación experimental	9
2.1. Sistema de Control	9
2.2. Célula de combustible	14
2.3. Software	18
2.4. Equipos auxiliares	20
3. Curvas de polarización	21
3.1. Descripción	21
3.2. Procedimiento experimental	23
3.3. Análisis de resultados	24
3.3.1. Influencia de la temperatura en las DMFCs.	25
3.3.2. Influencia de la concentración en DMFCs.	25
3.3.3. Influencia del caudal en las DMFCs	28
4. EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)	31
4.1. Descripción	31
4.2. Procedimiento experimental	33
4.3. Análisis de resultados	36
4.3.1. Influencia de la concentración y la temperatura en las DMFCs	39
4.3.2. Circuitos equivalentes	45
5. Conclusiones y trabajo futuro	49

A. Ensayos curvas de polarización	51
A.1. Repetibilidad de los ensayos	51
B. Ensayos EIS	55
B.1. Repetibilidad de los ensayos	56
C. Especificaciones a tener en cuenta al ensayar con DMFCs	61
Bibliografía	63

Introducción

Una pila o célula de combustible es un dispositivo que, mediante procesos electroquímicos, convierte directamente la energía química de un combustible y un oxidante en corriente eléctrica. Al producirse reacciones electroquímicas se lleva a cabo una transferencia de electrones. A diferencia de las baterías, que también emplean la electroquímica como base de su funcionamiento, las células o pilas de combustible no se agotan, ya que continúan produciendo electricidad siempre que se las continúe alimentando de forma continua. Son, además, mucho más eficientes que los motores de combustión, ya que éstos, por las limitaciones termodinámicas de Carnot, deben transformar la energía química en calor, luego en energía mecánica y, finalmente, en energía eléctrica, dando lugar a un proceso mucho más largo, complejo e ineficiente. Por estas razones, entre muchas otras, es por lo que el empleo de pilas de combustible empieza a ser una realidad en diversas aplicaciones y su estudio e investigación como alternativa a determinados dispositivos alimentados por combustible fósil está cobrando cada vez más importancia.

1.1. Origen y evolución

El origen de las pilas de combustible se remonta a unos 170 años atrás. La primera pila de combustible la inventó en 1839 Sir Williams Grove. Sin embargo, ha sido en los últimos 35 años cuando se han retomado las investigaciones y estudios sobre las posibilidades de estos dispositivos, en especial desde el aumento exponencial del precio de los combustibles fósiles. Hoy en día son muchas las universidades y proyectos de investigación orientados a mejorar los elementos que forman parte de la pila para poder así disminuir las pérdidas y mejorar su eficiencia. Estas investigaciones vienen motivadas por el gran número de ventajas que presentan las pilas de combustible frente a otros dispositivos. Al tratarse de máquinas capaces de transformar la energía química en electricidad de manera directa, presentan una eficiencia superior a otras máquinas convertidoras. La inexistencia de partes móviles en su estructura les proporciona, además, un funcionamiento silencioso y una mayor durabilidad de todos los componentes. Son también atractivas debido a su muy baja emisión de contaminantes durante su funcionamiento, y porque proporcionan valores más elevados de densidad de energía que los motores o las baterías. Por último,

cabe destacar que pueden ser rápidamente recargables, y no hay que deshacerse de ellas tras su uso como ocurre con las baterías. A pesar de las ventajas anteriormente descritas, las pilas de combustible también poseen desventajas considerables. La mayor barrera de las células de combustibles es su elevado precio debido al uso de materiales como el platino o el grafito. En los inicios las prestaciones de las pilas de combustible eran limitadas. No obstante, este aspecto se ha mejorado de manera notable, pero se debe seguir avanzando en este sentido si se pretende que las pilas sean una alternativa real a los sistemas anteriormente citados. Finalmente hay que mencionar los complejos sistemas de almacenamiento y disponibilidad del combustible más empleado hasta el momento en las pilas, el hidrógeno. El uso de las pilas de combustible no se extenderá hasta que se logren superar estas barreras.

1.2. Descripción y funcionamiento

Una célula está formada por, al menos, tres partes: dos electrodos y una membrana. En cada electrodo se produce una semirreacción química. En el ánodo, donde se aporta el combustible, se produce la oxidación de éste, liberando electrones e iones con carga positiva. En el cátodo, se lleva a cabo la reducción del oxidante absorbiendo los electrones y los iones liberados en el ánodo, como se puede ver en la Figura 1.1. La membrana es la encargada de separar el combustible del oxidante permitiendo exclusivamente el paso de los iones desde el ánodo hasta el cátodo y forzando a los electrones a circular por un circuito externo, creando corriente eléctrica.

El funcionamiento de una pila se puede describir en los siguientes pasos:

1. Transporte de reactivos

Para que una célula pueda producir electricidad debe ser alimentada continuamente por combustible y oxidante. Los reactivos tienen que llegar hasta los electrodos a través de unos canales. Cuanta más corriente produce una pila, mayor es la velocidad con la que se consumen los reactivos y, por tanto, mayor es la velocidad a la que tienen que ser suministrados.

2. Reacción electroquímica

Una vez que los reactantes han sido suministrados a los electrodos, se lleva a cabo la reacción electroquímica. La corriente que es capaz de proporcionar una pila está directamente relacionada con la velocidad de la reacción. Reacciones rápidas dan lugar a mayores corrientes y reacciones lentas a valores inferiores. Suelen emplearse catalizadores con el fin de aumentar la velocidad de reacción y, por tanto, obtener mayor corriente.

3. Conducción de iones y electrones

En el ánodo se producen electrones e iones con carga positiva, mientras que en el cátodo se absorben esos mismos elementos. El transporte de electrones, como se ve en la Figura 1.1, se lleva a cabo por un circuito externo y no

presenta problemas de conducción. Sin embargo, los iones han de traspasar la membrana y, dado que son más grandes y de mayor peso, su transporte es más complejo e ineficiente.

4. Extracción de los productos

Además de la electricidad producida, en las pilas de combustible se generan productos de la reacción. En las pilas alimentadas con alcoholes los productos de la reacción son el agua y el dióxido de carbono. Del mismo modo que en el suministro de reactivos, la extracción de los productos debe llevarse a cabo de forma eficiente para evitar problemas de inundación en el interior de la pila.

Cada uno de estos pasos lleva asociado unas pérdidas que darán lugar a una disminución de la eficiencia global de la pila. Las diferentes pérdidas y sus posibles soluciones se analizan en detalle en los Capítulos 2 y 3.

1.3. Tipos de pilas de combustible

Aunque en ocasiones se habla de pilas o células de combustible de forma general, dependiendo de las condiciones que se requieran se emplean diferentes tipos. Las pilas de combustible se clasifican según el tipo de electrolito empleado. Los cinco tipos más frecuentes son:

- Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEM o PEMFC)
- Alkaline Fuel Cell (AFC)
- Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)
- Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)
- Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Aunque todas están basadas en los mismos principios electroquímicos, cada tipo de pila opera a una temperatura diferente, y con diferentes materiales por lo que cada una presenta diferentes ventajas e inconvenientes. En la actualidad, el desarrollo de las PEMFCs, también denominadas pilas de electrolito polimérico, que usan hidrógeno como combustible, está avanzando a mayor velocidad que el resto de pilas de combustible ya que son capaces de proporcionar una amplia gama de potencias a temperaturas inferiores a 90°C, con una puesta en marcha rápida y obteniendo una elevada densidad de potencia. Esto las hace muy interesantes para un amplio número de aplicaciones. Las más extendidas son el transporte, los sistemas de potencia para autoconsumo y las aplicaciones portátiles [6].

El combustible más empleado en las pilas de combustible es el hidrógeno. Sin embargo, presenta graves problemas de obtención, almacenaje, maniobrabilidad y seguridad. Por estas razones se ha incrementado en los últimos años el interés por el

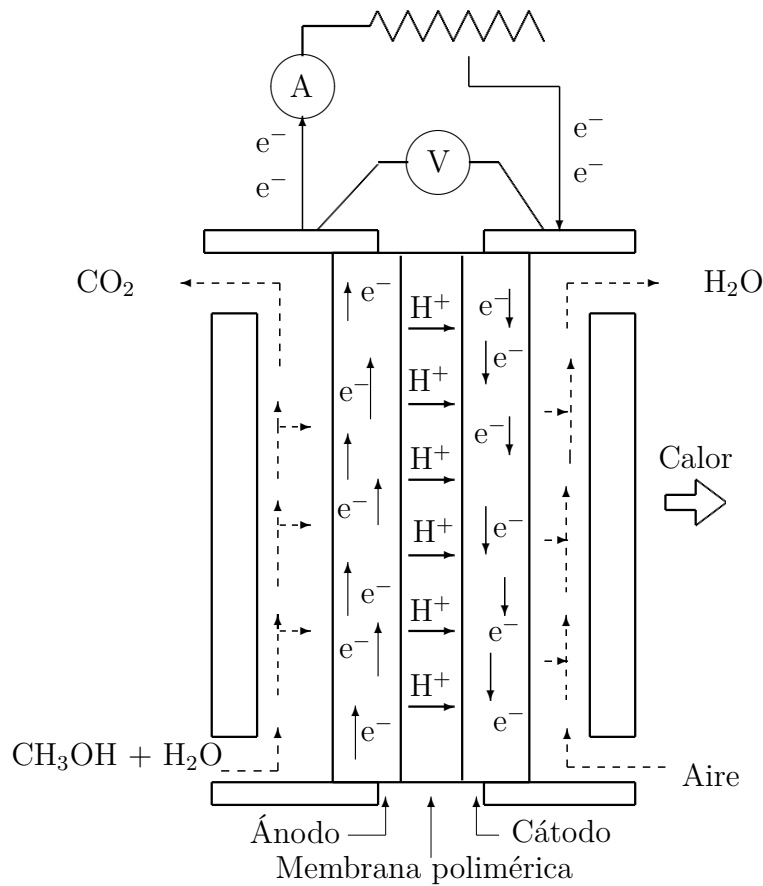


Figura 1.1: Esquema del funcionamiento de una pila de metanol.

desarrollo de las DAFCs (Direct Alcohol Fuel Cell). El uso de combustible líquido frente al gaseoso permite sistemas de almacenaje, transporte y seguridad mucho menos sofisticados y complejos, manteniendo valores de funcionamiento similares a los de las pilas de hidrógeno. Dependiendo del combustible líquido que se emplee se puede diferenciar:

- DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*).
- DEFC (*Direct Ethanol Fuel Cell*).

De las anteriores, las pilas que emplean metanol como combustible, CH_3OH , son las más empleadas. Muestran interesantes ventajas, como la facilidad con la que pueden ser implantados en el mundo del transporte, las emisiones de contaminante muy bajas o una elevada eficiencia. Han mostrado además elevados valores de densidad de energía. No obstante, existen en la actualidad numerosos estudios acerca de la viabilidad y prestaciones de las células que emplean etanol como combustible [8].

1.4. Termodinámica de las pilas de combustible

La máxima energía en forma de calor que se puede obtener de un combustible viene determinada por

$$dH = TdS, \quad (1.1)$$

donde H es la entalpía de reacción, T es la temperatura a la que se produce ésta, y S la entropía. En (1.1) se ha tenido en cuenta que las pilas de combustible operan a presión constante [2].

No toda la entalpía liberada en una reacción puede ser convertida en trabajo útil debido a la existencia de irreversibilidades en el proceso.

El trabajo realizado por la pila de combustible, al tratarse de un sistema electroquímico, incluye trabajo mecánico, pdv , y trabajo eléctrico, $d\mathcal{W}_e$. Sumando ambos términos se obtiene

$$d\mathcal{W} = pdv + d\mathcal{W}_e, \quad (1.2)$$

Combinando (1.1) con (1.2) y teniendo en cuenta el 1^{er} Principio, se obtiene

$$dG = -d\mathcal{W}_e, \quad (1.3)$$

donde G es la energía libre de Gibbs. Se ha tenido en cuenta, además, que las pilas de combustible operan a temperatura constante [2]. A la vista de (1.3) se comprueba que el trabajo eléctrico máximo que se puede obtener de una pila de combustible viene determinado por la energía libre de Gibbs.

El trabajo eléctrico máximo aprovechable está relacionado con el voltaje E que suministra una pila de combustible en la forma

$$\mathcal{W}_e = nFE, \quad (1.4)$$

donde n es el número de moles de electrones transferidos y F la constante de Faraday. Combinando (1.3) con (1.4) se obtiene

$$\Delta G = -nFE. \quad (1.5)$$

Tras lo analizado se puede determinar que la energía liberada en el proceso está directamente relacionada con la cantidad de electrones involucrados en las reacciones electroquímicas.

1.5. Electroquímica básica de las pilas DMFC

La reacción electroquímica que tiene lugar en las DMFCs se puede dividir en dos semirreacciones. En el ánodo se liberan electrones y átomos de hidrógeno cargados positivamente según



1. Introducción

mientras que en el cátodo, son absorbidos en la forma



Combinando (1.6) y (1.7), se obtiene la reacción global



En (1.6) y (1.7) queda de manifiesto que en las pilas alimentadas con metanol el número de iones y electrones que tienen que ser intercambiados son $n = 6$ frente a los $n = 2$ que serían necesario en el caso de utilizar hidrógeno como combustible. Esto conlleva oxidaciones más lentas y una mayor dificultad en la producción de potencia.

De (1.5) se puede obtener la expresión para el voltaje en condiciones estándar denotadas con el superíndice 0, es decir, a $T^0 = 25^\circ\text{C}$ y $p_{amb} = 1$ atm de presión

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}. \quad (1.9)$$

Para las DMFCs, $E^0 = 1.214$ V [4]. La proximidad al correspondiente de las pilas de hidrógeno, $E_{\text{H}_2}^0 = 1.23$ V, ha sido otra de las motivaciones para estudiar a fondo las DMFCs. Como se recoge en [5], cuando se trabaja con un combustible líquido y las condiciones difieren de las estándar, la relación (1.9) adquiere la forma

$$E = E^0 + (T - T^0) \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{liq} - \frac{\Delta N}{n} \frac{RT}{F} \log \left(\frac{p}{p_{amb}} \right) \quad (1.10)$$

donde $\frac{\partial E}{\partial T}$ representa la variación de E con la temperatura del combustible y el ultimo término de la ecuación representa los efectos de la presión en el cátodo del oxidante. Hasta ahora se ha analizado el caso ideal. Sin embargo, en la práctica, existen resistencias internas que obstaculizan el transporte y movimiento de los reactivos en ambos electrodos, dando lugar a disminuciones en el voltaje. Las principales pérdidas son de concentración, de activación y pérdidas óhmicas. El voltaje de salida real de la célula V puede expresarse como

$$V = E - \eta_a - \eta_c - \eta_{mem}, \quad (1.11)$$

donde η_{mem} representa las pérdidas óhmicas en la membrana, η_a las pérdidas de activación y de concentración en el ánodo, y η_c las correspondientes al cátodo. En cada parte de la pila domina un tipo de pérdida frente al resto, como se analiza en el Capítulo 3.

Dado que una única pila de combustible genera aproximadamente 0.5 V de potencial [3], suelen instalarse en combinaciones en serie y/o en paralelo para proporcionar así valores de voltaje que satisfagan las necesidades de las aplicaciones.

Uno de los parámetros que se emplean para comparar dispositivos es la eficiencia. La eficiencia máxima teórica ε_t de una pila se puede expresar como

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}. \quad (1.12)$$

Las pilas de combustible suelen mostrar valores de eficiencia teóricos entorno al 70 %, frente al 40 % de los dispositivos que basan la conversión de energía en el ciclo de Carnot. Dado que los procesos que llevan a cabo las pilas de combustible no son ideales durante su funcionamiento, a la eficiencia teórica hay que añadir términos que reflejen esta situación. Por ello se definen los parámetros ε_v y ε_{comb} [2]. El primero representa la reducción en el voltaje de salida de la pila con respecto al definido en termodinámica, mientras que el segundo hace referencia a que no todo el combustible que se suministra reacciona, sino que parte del mismo traspasa la membrana directamente, dando lugar a una disminución de corriente producida. Este fenómeno se denomina *crossover* y se puede consultar sus efectos en el Capítulo 3. La eficiencia global ε de la pila puede entonces definirse como

$$\varepsilon = \varepsilon_t \varepsilon_v \varepsilon_{comb}. \quad (1.13)$$

Los valores típicos de ε_v y ε_{comb} están próximos al 80 %, lo que implica una disminución la eficiencia real de la pila hasta el 45 %. La eficiencia real de un dispositivo que emplea el ciclo de Carnot, tras haber tenido en cuenta irreversibilidades, se queda entorno al 30 %. La eficiencia de las pilas de combustible sigue, por tanto, siendo superior a la de otros dispositivos convertidores de energía.

1.6. Técnicas de caracterización

El actual desafío de las pilas de combustible está en mejorar la actuación y el tiempo de vida útil de cada uno de los componentes de las mismas, para poder así incluirlos en múltiples aplicaciones. Las PEMFCs son las pilas que tienen un futuro más prometedor, pero se necesitan técnicas experimentales que analicen su comportamiento. Los experimentos que se pueden realizar en las PEMFCs son muy variados, pero los más frecuentes y representativos y, por tanto, los que se desarrollan en este proyecto son las curvas de polarización y las EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy). La curva de polarización es la manera más simple y sencilla de caracterizar una pila de combustible y las EIS son consideradas una importante fuente de información que, mediante su estudio en frecuencia, explica el comportamiento de los principales componentes de las pilas.

La información obtenida de estas técnicas permite la comparación cuantitativa y cualitativa tanto entre diferentes tipos de pilas de combustible, como entre diferentes regímenes de funcionamiento. En este proyecto se realiza un análisis del segundo tipo, observando el comportamiento de la pila de combustible ante diferentes condiciones de entrada.

Es importante analizar ambos experimentos de forma conjunta ya que se ha demostrado que pilas de combustible con diferentes tipos de componentes, pero funcionando bajo unas condiciones similares, pueden presentar comportamientos semejantes en la EIS [3].

1.7. Objetivo del proyecto

Con el presente proyecto fin de carrera se pretende caracterizar una célula de combustible de metanol de nueva adquisición haciendo uso de las técnicas experimentales anteriormente descritas. La instalación completa e integrada que ha sido puesta en marcha para realizar estos ensayos incluye dispositivos hardware y soporte informático, fabricados por Scribner Associates [12]. Se han realizado experimentos modificando condiciones de funcionamiento como el caudal, la temperatura y la concentración del combustible. La información obtenida en los ensayos permite caracterizar y describir los procesos que se producen en las diferentes partes de la pila, así como realizar un ajuste de los resultados experimentales a los modelos teóricos.

Instalación experimental

Con el fin de caracterizar la célula de combustible se realiza la puesta en marcha de una instalación experimental. Todos los ensayos que se describen en este documento han sido realizados gracias al material proporcionado por Scribner Associates [12]. Aparte de la célula de combustible individual, se dispone de una instalación completa que permite controlar las variables de entrada y suministro de reactivos a la célula, así como el postproceso de los ensayos. La instalación se completa con el uso de equipos auxiliares, adicionales a los que proporciona Scribner Associates, como una bomba peristáltica o un ordenador entre otros. La Figura 2.1 muestra los distintos dispositivos de la instalación experimental en la que se ha ensayado.

2.1. Sistema de Control

El comportamiento de ciertas pilas de combustible y, en particular, el de las PEMFCs, puede verse muy influenciado por las condiciones en las que operen. Parámetros como la temperatura, la presión o la humedad afectan notablemente al comportamiento de las mencionadas pilas de combustible. Así, es conveniente que las condiciones que importa el usuario sean lo más controladas posible.

La unidad de control que ha sido puesta a punto, Model 850e Fuel Cell Test Station, es una estación diseñada para células de combustible con membrana de intercambio de iones, con independencia del tipo de combustible. Tiene un peso de 22.68 Kg y unas dimensiones de 27.94 x 48.26 x 43.018 cm. La Tabla 2.1 muestra algunas de las especificaciones técnicas que pueden ser de interés para el usuario [12].

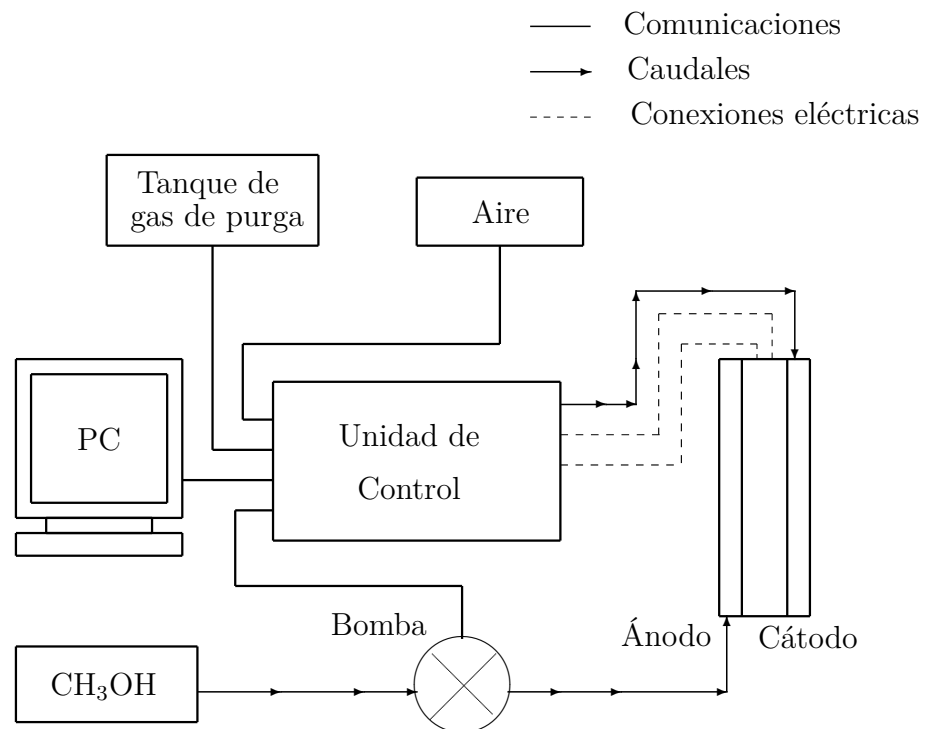
Para el caso de las DMFCs, en los ensayos realizados se emplea aire como oxidante y la función de la unidad de control es la de pretratar éste. El sistema de control también actúa sobre la bomba que suministra el combustible, que no está incluida en la estación, como se indica en la Figura 2.2. Ésta representa un esquema de los dispositivos que forman parte de la instalación experimental y de sus respectivas conexiones.

Mediante el uso del software de control, el usuario define las condiciones de entrada del oxidante y del combustible que quiere emplear en la célula.



Figura 2.1: Unidad de control, depósito de combustible, bomba peristáltica y pila de combustible de metanol de la instalación experimental empleada.

Rango de corrientes [A]	0 a 50
Resolución de la corriente [mA]	1
Rango de voltaje [V]	0 a 20
Resolución del voltaje [mV]	1
Rango de potencias [W]	0 a 100
Mínima resistencia de carga [$\text{m}\Omega$]	2
Humedad relativa [%]	0 a 90
Rango de temperaturas de operación [$^{\circ}\text{C}$]	0 a 95
Rango de temperaturas ambiente de operación [$^{\circ}\text{C}$]	0 a 40
Fluido refrigerador	Aire

Tabla 2.1: Especificaciones de la unidad de control 850e [12].**Figura 2.2:** Esquema de la instalación de la Figura 2.1.

2. Instalación experimental

La estación de control 850e consta de los siguientes elementos internos:

- Humidificadores de acero inoxidable

Los experimentos realizados requieren de humidificación externa. Una correcta hidratación de la membrana es determinante para su correcto funcionamiento y durabilidad. Por las características del experimento, al emplear un combustible líquido, si no se evacúan correctamente los productos de la célula, la membrana se inundará. Es decir, si la hidratación no es la adecuada, el comportamiento de la célula no es fiable y, en casos extremos, la membrana puede llegar a sufrir daños permanentes. Para el caso que se trata, se ha observado que debido a singularidades de la pila de combustible empleada, ésta hay que mantenerla hidratándose, como mínimo, 24 horas antes de realizar los primeros experimentos. Si se lleva a cabo la desconexión de la instalación por la noche, es conveniente comenzar a hidratar la membrana dos horas antes de realizar los ensayos.

A pesar de que la unidad consta de dos humidificadores, al centrar este proyecto en las DMFCs, sólo se hace uso del correspondiente al cátodo, pues al tratarse de una disolución acuosa, el ánodo ya se encuentra hidratado. El empleo del segundo humidificador sería necesario en caso de emplear combustible gaseoso. El agua de los humidificadores ha de ser desionizada o destilada con una resistividad inferior a $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$, y en la instalación empleada dicho aporte se realiza manualmente, cuando el sensor lo indique.

- Reguladores de caudal

Los dos reguladores de caudal son los encargados de controlar que tanto el caudal de combustible que circula por el ánodo, como el del aire y el gas de purga que recorre el cátodo sean los que el usuario ha especificado, dentro de los márgenes de seguridad. El gas de purga es un dispositivo auxiliar empleado como medida de seguridad que analiza en detalle al final de este Capítulo, en el apartado de equipos auxiliares. Como en el caso de los humidificadores, al usar un combustible líquido, el regulador del combustible no se utiliza. La regulación de este caudal se realiza a través de una bomba peristáltica externa conectada a la unidad de control, como se observa en la Figura 2.2. En los ensayos realizados se ha modificado el valor del caudal de combustible, manteniendo fijo el correspondiente al cátodo.

- Reguladores de temperatura

Existen tres reguladores de temperatura internos que controlan respectivamente la temperatura de la célula, la del humidificador del cátodo y la correspondiente al ánodo. La temperatura de operación del modelo es 80°C , sin embargo, también se estudia su comportamiento a una temperatura inferior. La actuación de la célula no es el único parámetro a tener en cuenta a la hora de fijar la temperatura, ya que siendo óptima para el funcionamiento de la pila, puede ser inadecuada y dañar al resto de componentes de la instalación.

- Sensores de presión

Las pilas de combustible pueden suministrar los reactivos a presión ambiente o a una presión superior. Las pilas que suministran el oxidante a presión y temperatura ambiente son denominadas pilas de combustible pasivas [7]. La presión del fluido que llega al cátodo es una variable controlada, como se ve en el esquema de la Figura 2.3. Ésta representa un esquema del interior de la unidad de control con las conexiones que se encuentran en uso durante un experimento. Las conexiones del ánodo son análogas a las del cátodo, no obstante, no se han detallado debido a que, durante los experimentos, no se hace uso de estos circuitos. A pesar de que el suministro de los fluidos se realiza a una presión determinada para poder regular el caudal, la pila de combustible opera a presión ambiente. El comportamiento de ésta mejora con el aumento de presión, [3], sin embargo, una presión superior a la ambiente implicaría el uso de compresores y dispositivos auxiliares que encarecerían la instalación.

- Sistema receptor y transmisor de información electrónicos

Los controles electrónicos de recepción y transmisión de información conectan la estación con los distintos dispositivos exteriores auxiliares, como muestra el esquema de la Figura 2.2.

La unidad de control se conecta con el ordenador a través de un cable GPIB-USB. El uso del ordenador permite controlar, recibir y almacenar datos para su posterior análisis.

Las conexiones eléctricas entre la unidad de control y la célula dependen del tamaño y del tipo de célula. Sin embargo, todas tienen al menos dos conexiones eléctricas: la del ánodo y la del cátodo. La unidad de control consta además de dispositivos de control y seguridad repartidos por la estación, como se muestra en la Figura 2.3, encargados de evitar deterioros o una posible contaminación de la célula. Las válvulas y sensores detectan cuándo algún parámetro sobrepasa valores límite y envían alarmas informativas al usuario. En algunos casos el usuario puede modificar estos parámetros y en otros se produce la desconexión automática de la instalación en aras de la seguridad. El usuario dispone además de un elemento de parada de emergencia que puede accionar manualmente.

Para conocer en detalle más características de la instalación utilizada consultar [12].

2.2. Célula de combustible

Los elementos que componen la célula de combustible se observan en la Figura 2.4. Se realiza la descripción de los distintos elementos de la pila comenzando por su centro.

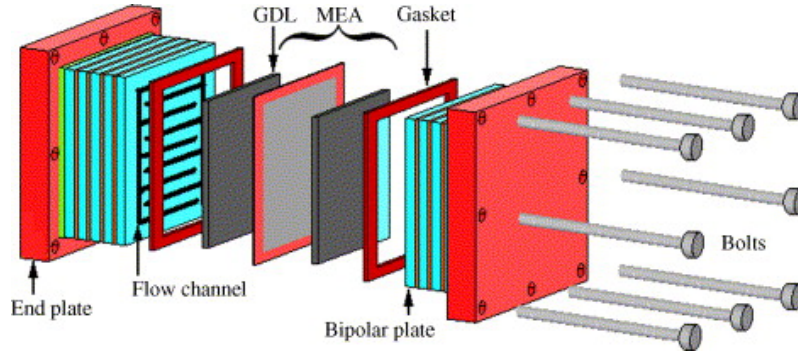


Figura 2.4: Esquema de los componentes de una célula de combustible [13].

- MEA (Membrane electrode assembly)

La parte principal de una célula de combustible es la MEA. Consiste en una membrana polimérica en contacto con las capas catalíticas o electrodos y éstas, a su vez, en contacto con las capas de difusión de gas, también denominadas GDL (Gas Diffusion Layer). Se trabaja con una superficie de MEA, con todas las capas ya ensambladas, de 25 cm² pero, para distintas aplicaciones, se pueden encontrar tamaños que varían desde 5 hasta 50 cm².

La función principal de la membrana es transportar los iones cargados positivamente desde el ánodo hasta el cátodo. Suele tratarse de un elemento extremadamente fino para favorecer este transporte. La durabilidad de la membrana determina la vida útil del conjunto de la pila. Membranas con poco espesor, aunque muestren un mejor comportamiento y eficiencia, presentan menor resistencia, una mayor conductividad de iones con un posible aumento del *crossover* y, como consecuencia, se acelera la degradación de la membrana. En el experimento se usa una membrana con un espesor de 18 μm . Actualmente, la gran parte de las membranas que se encuentran en el mercado, y con las que se ha experimentado en el laboratorio son de un polímero creado por la empresa Dufont, Nafion 117. La conductividad σ_{mem} de este modelo de membrana viene determinada por la expresión [5]

$$\sigma_{mem} = \sigma_{mem}^0 \exp \left[1268 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (2.1)$$

donde σ_{mem}^0 representa la conductividad de referencia de la membrana a temperatura estándar.

Los electrodos son los elementos donde se lleva a cabo la oxidación del combustible y la reducción del aire. En las DMFCs, (1.6) y (1.7), la oxidación del metanol es más complicada y lenta que la del aire, por ello se decide emplear un catalizador mixto de PtRu en el ánodo y de Pt en el cátodo [4], a pesar del coste asociado por ser el platino un elemento escaso y de difícil obtención.

Las GDL juegan un papel fundamental en la actuación de la pila, y es frecuente que para aplicaciones a bajas potencias se encuentren integradas formando

2. Instalación experimental

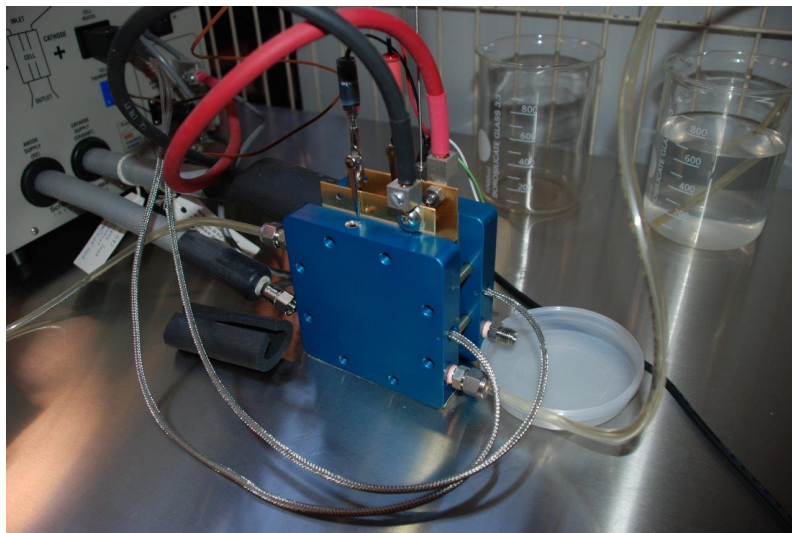


Figura 2.5: Pila de combustible alimentada con metanol, en la configuración en la que se ha ensayado.

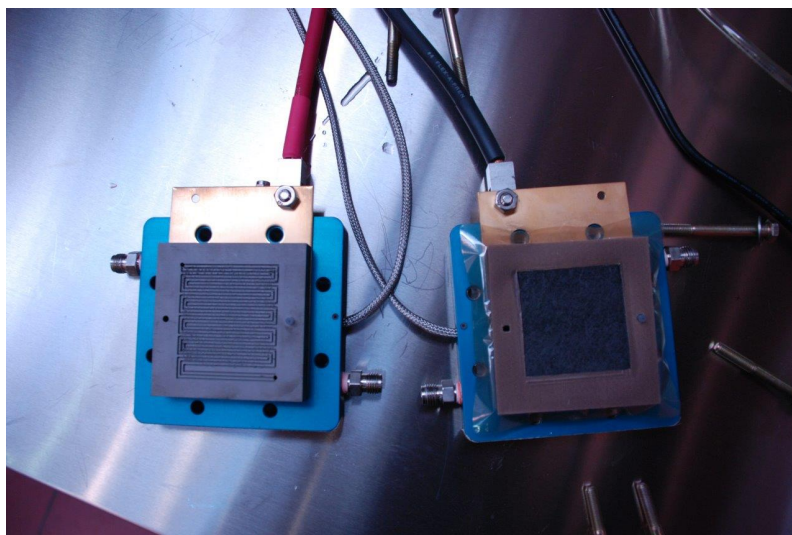


Figura 2.6: Pila de metanol abierta en la que se observa el triple serpentín, los *gaskets*, las placas de corriente con sus conexiones eléctricas y los platos bipolares.

Espesor de las GDLs	410 μm
Composición del ánodo	4mg/cm ² de PtRu
Composición del cátodo	4mg/cm ² de PtBlack
Material y modelo de la membrana	Nafion 117

Tabla 2.2: Especificaciones de la MEA empleada.

parte del conjunto de la MEA, como en el caso que se analiza. Consisten en una estructura porosa hecha de fibras de carbono con la principal misión de facilitar la difusión de los reactivos desde los platos bipolares a los electrodos. Del mismo modo, se encargan de favorecer una evacuación correcta de los productos de la reacción, evitando la inundación de la pila. El espesor de las GDLs empleado, al igual que la superficie de la MEA, es un parámetro determinante en los resultados experimentales. Al estar, las GDLs, sometidas a compresión y a elevada temperatura, han de tener buenas propiedades térmicas y mecánicas.

Las características de cada una de estas capas se muestran en la Tabla 2.2.

- *Gaskets*

A cada uno de los lados de la MEA se encuentran los sellos, comúnmente denominados *gaskets*. Se trata de juntas en las que encaja la MEA, con el fin de proporcionar estanqueidad entre la MEA y los canales de los platos bipolares cuando se comprima el conjunto. Dependiendo del espesor de los *gaskets* así como del número de éstos que se empleen, la compresión a la que opera la MEA es variable. El funcionamiento de la célula a diferentes compresiones sería objeto de un trabajo futuro. El material empleado para la fabricación de los *gaskets* es el teflón.

- Platos bipolares

Los platos que suministran el combustible y el oxidante son los elementos críticos de la célula. Suele ser el elemento más costoso y el que más problemas produce. Cada plato dispone de un canal por el que circulan los fluidos. La efectividad del suministro y de la extracción de los productos dependerá del diseño de estos canales. Existe una amplia variedad de diseños en el mercado pero en el caso que aquí se trata, se emplea una estructura de triple serpentín, como se puede observar en la Figura 2.6. Este hecho repercute significativamente en el suministro de reactivos, en la extracción de los productos y, por tanto, en el funcionamiento de la pila de combustible. Los platos están fabricados con grafito pues se necesita un material que reúna propiedades específicas como

- elevada conductividad térmica y eléctrica,

- estabilidad química,
- resistencia a elevadas temperaturas,
- elevada resistencia mecánica,
- bajo peso y volumen y
- elevada resistencia a la corrosión.

Otro tipo de materiales, como algunos metales, están siendo analizados para su empleo como platos bipolares con el fin de reducir el coste de la instalación, disminuir su peso y aumentar su vida útil. En el lado exterior de ambos platos de grafito hay instaladas unas láminas de acero encargadas de generar la corriente eléctrica. En la Figura 2.6 los cables rojo y negro son los que realizan estas conexiones. Las láminas son el punto de conexión de la pila con la unidad de control.

■ Platos térmicos

Los platos térmicos permiten proporcionar una temperatura constante, definida por el usuario y controlada por un termopar localizado en el interior de uno de ellos. Éstos, a través de mecanismos de convección disipan calor al ambiente, por lo que para conseguir operar a temperaturas elevadas, 80°C, se ha considerado necesario instalar un aislante alrededor de los platos.

Los platos térmicos son los componentes que se encuentran más al exterior y disponen de orificios para poder atornillar el conjunto, como se aprecia en la Figura 2.4. Ocho tornillos proporcionan la compresión mecánica necesaria para que el combustible y el oxidante no se mezclen o se produzca cualquier otro tipo de pérdida. En el caso de este proyecto se aplica un par de 5 Nm a los pernos.

2.3. Software

El funcionamiento de los dispositivos anteriormente descritos se controlan gracias a un paquete de software suministrado. Se dispone además, de otros dos programas para el análisis y postproceso de los datos.

FuelCell es el software principal desde el que se puede controlar toda la instalación. Con él se realizan las funciones de

- confirmar que los terminales de carga y el termopar están correctamente conectados,
- confirmar o establecer parámetros de operación,
- establecer la temperatura de los humidificadores,

- ordenar el inicio y parada de envío de combustible, de temperatura y de carga,
- programar ensayos,
- visualizar en tiempo real los valores obtenidos en los ensayos,
- visualizar las posibles alarmas de seguridad.

Los diferentes modos de funcionamiento que permite el control son:

- Open Circuit
Mide el voltaje en circuito abierto durante un espacio de tiempo definido.
- Constant Current
Aplica un valor de intensidad constante durante un espacio de tiempo definido.
- Constan Voltage
Aplica un valor de voltaje constante durante un espacio de tiempo definido.
- Constant Power
Aplica un valor de potencia constante durante un espacio de tiempo definido.
- Scan Current
Barrido en corriente para unos puntos definidos en voltaje.
- Scan Voltage
Barrido de voltaje para unos puntos definidos en corriente.
- Arbitrary Control
Aplica una secuencia arbitraria definida por un archivo externo.

FuelCellView y ZView son programas de análisis y postproceso. A partir de los datos obtenidos en el programa principal, se pueden obtener diferentes representaciones donde se muestra el funcionamiento de la pila bajo diferentes condiciones de entrada.

FuelCellView permite representar las curvas de polarización que se analizan en detalle en el Capítulo 3. Se analiza este tipo de curvas porque son muy prácticas e intuitivas. No obstante, FuelCellView permite la representación de cualesquiera de las variables experimentales obtenidas. El segundo de los programas, denominado ZView, se emplea para analizar el resultado de las impedancias espectroscópicas, que será analizado en detalle en el Capítulo 4. Además, este programa permite obtener los valores de los elementos que componen un circuito equivalente a la célula mediante el ajuste de los datos obtenidos experimentalmente. Estos circuitos deben ser generados por el usuario, y el software permite así mismo analizar la calidad del ajuste.

Se puede encontrar más información de la instalación o uso de los softwares en [12].



Figura 2.7: Unidad de control, depósito de metanol, bomba peristáltica, ordenador y pila de combustible.

2.4. Equipos auxiliares

Para completar la descripción de la instalación esquematizada en la Figura 2.2, se refieren los dispositivos externos que, mediante cableado, se conectan a la unidad de control.

1. Tanque de gas inerte

El gas inerte que se usa como gas de purga, el N_2 , se suministra a una presión de 4 bares y se conecta a la unidad de control. Este gas se emplea como medida de seguridad. Cuando la carga está desconectada, se produce *crossover*, es decir, el combustible traspasa la membrana sin reaccionar, deteriorando la membrana. Para evitar este deterioro en lugar de combustible, circula gas de purga por la pila. Su caudal está regulado por la unidad de control.

2. Bomba peristáltica

El combustible aportado es una disolución acuosa, fabricada en el laboratorio, con la concentración deseada. Su regulación de caudal se realiza con una bomba peristáltica, de modo que el usuario pueda establecer desde el software de control el caudal de ambos reactivos. En el presente proyecto se trabaja con valores de caudal comprendidos entre 5 cc/min y 25 cc/min. Estos valores límite vienen impuestos por el tipo de bomba elegida.

3. Toma de aire

El oxidante es aire comprimido a 3.5 bar y suministrado desde una toma general del edificio. Dicha toma está conectada a la unidad de control.

Curvas de polarización

3.1. Descripción

El comportamiento de una pila de combustible queda reflejado en la técnica experimental de las curvas de polarización que constituye el método de ensayo más simple y sencillo. Se trata de una técnica en la que se analiza la variación de voltaje frente a la densidad de corriente, teniendo ésta la expresión

$$j = \frac{i}{A} \left[\frac{A}{cm^2} \right]. \quad (3.1)$$

Para ser capaces de comparar resultados, con independencia de las dimensiones de la célula, se utiliza una expresión de corriente normalizada ya que se debe tener en cuenta que las reacciones electroquímicas ocurren en las superficies de contacto y, por tanto, la corriente producida es proporcional al tamaño de éstas.

Como se muestra en la Figura 3.1 se denomina CA, circuito abierto, al punto de la curva de polarización en el que la densidad de corriente es nula. El voltaje proporcionado por una pila debería ser siempre independiente de la densidad de corriente e igual al que se proporciona en CA. Sin embargo, la curva extrae menos voltaje del termodinámico y a medida que aumenta la densidad de corriente la diferencia con el estado ideal es mayor, limitando así la cantidad de potencia que puede ser obtenida. Esta progresiva caída del potencial en la curva se debe principalmente a tres tipos de pérdidas que están relacionadas con las distintas fases del comportamiento de una pila, mencionadas en el Capítulo 1.

1. Pérdidas de activación

La principal limitación de las DMFCs es su cinética electroquímica. En una primera aproximación se puede emplear la ecuación de Butler-Volmer, aplicada al ánodo, para analizar la relación entre la densidad de corriente a la salida de la pila con otros parámetros de interés [2]. Basándose en la expresión de Butler-Volmer, para aumentar la densidad de corriente se deben aumentar parámetros como la temperatura o la concentración, disminuyendo otros como la barrera de activación. Las bajas temperaturas a las que trabajan las DMFCs, dan lugar a velocidades de reacción lentas que producen menor densidad de corriente. La finalidad de los catalizadores es contrarrestar este efecto disminuyendo la energía necesaria para que se produzca la reacción, consiguiendo así

3. Curvas de polarización

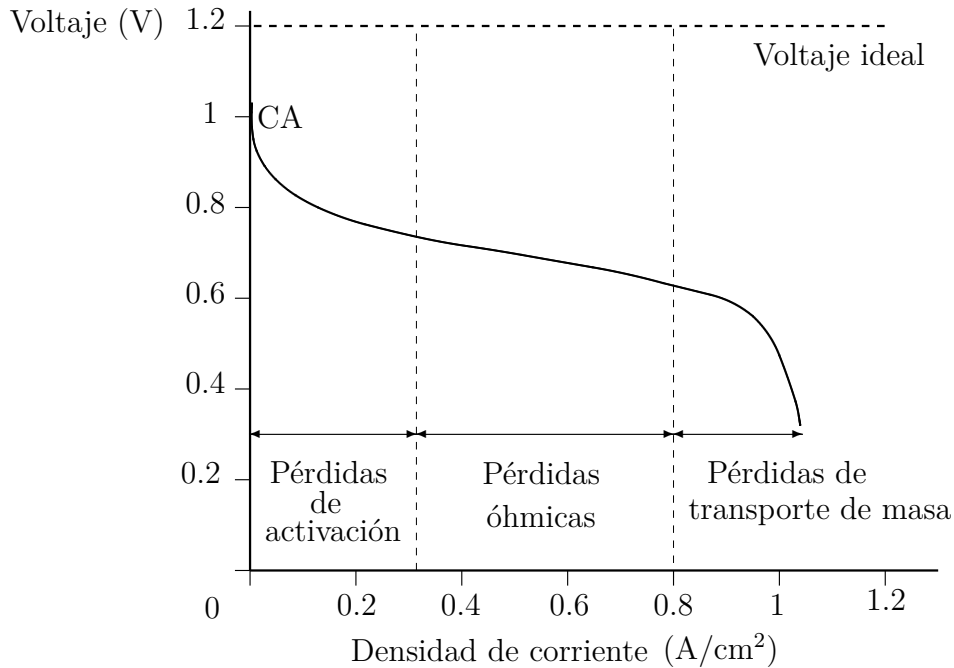


Figura 3.1: Esquema de curva de polarización de una PMFC.

un aumento de la densidad de corriente producida. La principal desventaja del uso del metanol frente al hidrógeno es su resistencia a la oxidación. A pesar de haber empleado catalizadores de Pt, que han demostrado tener buenas propiedades de oxidación, la reacción del metanol se caracteriza por ser una reacción lenta, dando lugar a fuertes pérdidas cinéticas [4]. Este efecto predomina al comienzo de la curva, disminuyendo considerablemente el potencial.

2. Pérdidas óhmicas

A medio camino de la curva de la Figura 3.1, la caída de voltaje es causada por la resistencia que encuentran los iones a su paso por la membrana. De forma simplificada su comportamiento se puede asemejar a la impedancia descrita por la Ley de Ohm. El transporte de iones cargados positivamente, dado su mayor masa y tamaño, no es tan eficiente como el de los electrones. Para minimizar estos efectos la membrana se construye con un espesor mínimo, como ya se ha detallado.

3. Pérdidas debidas al transporte de masa o pérdidas de concentración

El combustible, el oxidante y los productos de la reacción pueden encontrar resistencia a su paso en los platos bipolares y en los electrodos. Los mecanismos de transporte que gobiernan en cada uno de ellos son la convección y la difusión, por lo que para minimizar las pérdidas es importante tener un amplio conocimiento de ambos. Elegir un diseño adecuado para los canales, una buena porosidad de los electrodos y unos materiales con buenas propiedades

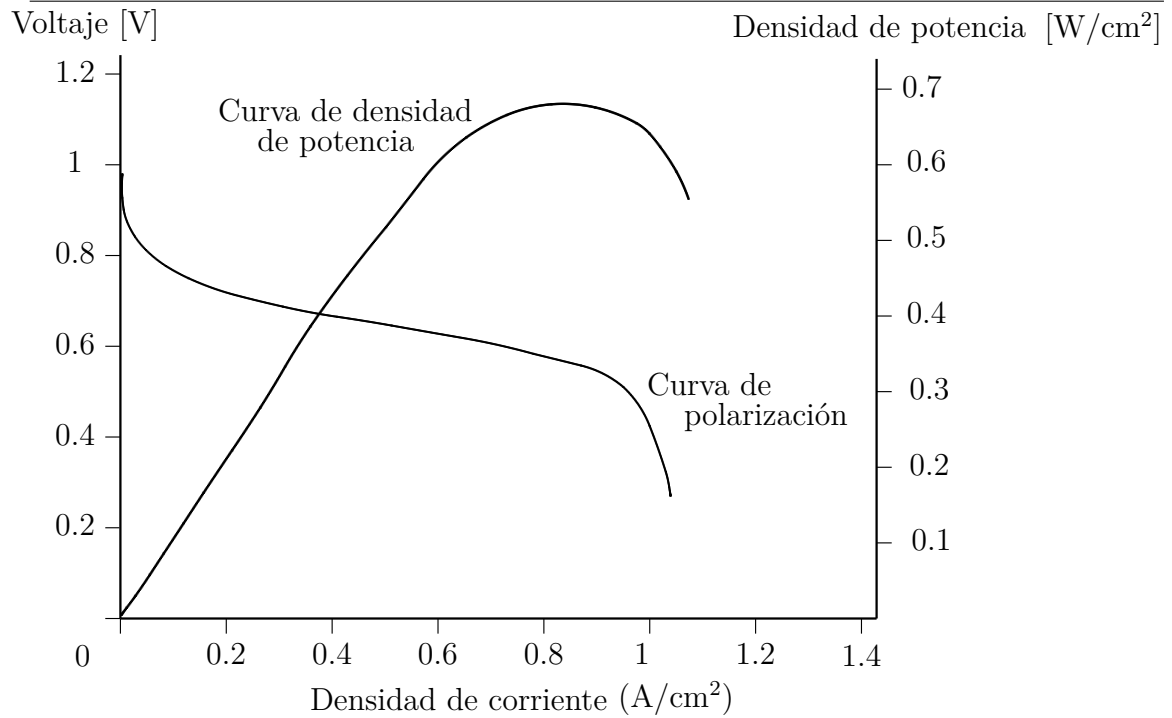


Figura 3.2: Curva de polarización y curva de densidad de potencia.

conductoras determinará el correcto comportamiento de la pila. Este efecto se observa en la parte final de la curva con una variación brusca de la pendiente.

Para analizar de otra forma el comportamiento global de la pila, además de la corriente y el voltaje, es frecuente hacer uso del concepto de potencia

$$P = iV[\text{W}]. \quad (3.2)$$

Puede representarse de forma conjunta a la curva de polarización, obteniendo la curva de densidad de potencia, como se observa en la Figura 3.2.

3.2. Procedimiento experimental

Existen dos métodos o técnicas para obtener curvas de polarización. Aunque no existen diferencias notables en los resultados, cada técnica tiene sus ventajas e inconvenientes por lo que para distintas aplicaciones se emplea la que resulte más apropiada.

- Técnica potencioestática. El usuario controla y fija el voltaje analizando la densidad de corriente resultante en cada punto.
- Técnica galvanostática. La corriente es definida por el usuario y se observa la respuesta en voltaje.

3. Curvas de polarización

Se aplica el método potencioestático, sobre todo con vistas al experimento posterior, las EIS. Con el paquete informático se pone en funcionamiento el experimento, donde se fija el voltaje inicial, el final y el valor equidistante en voltaje de cada punto.

- El voltaje final de todos los experimentos es 0.05 V, pero el punto de inicio depende de cuánto voltaje sea capaz de proporcionar la pila en circuito abierto, variando éste entre 0.65 V y 0.45 V.
- Se analiza la respuesta cada 0.05 V/pto, por lo que como mínimo obtendremos 8 puntos por curva.

Con las curvas de polarización se obtiene información útil del comportamiento de la pila bajo condiciones estacionarias. Se considera situación estacionaria a aquella en la que una variable no sufre variaciones en el tiempo. Dado que el tiempo que necesita cada pila para estabilizarse es variable, éste puede variar desde algunos minutos hasta varias horas. Si se experimenta antes de que la pila se estabilice, los resultados no serán del todo fiables. Para tiempos muy elevados, superiores incluso a los 3600 s, fijando la célula de combustible alimentada con metanol a un voltaje determinado, se ha observado que la intensidad continúa descendiendo. En el Capítulo 4 se representa la variación de la intensidad frente al tiempo para distintos valores fijos de voltaje, en donde se observa esta variación. Se llega entonces a una solución de compromiso, experimentando bajo las siguientes condiciones:

- Se conecta la instalación y se pone en funcionamiento el experimento durante 3600 s. Se observa que a partir de los 3000 s existe una caída asumible de aproximadamente 0.1 mA/s.
- Cada punto de la curva se obtiene tras 600 s de espera. Este valor se especifica también en el experimento programado del software.

Los parámetros de entrada que han sido modificados son la temperatura, la concentración y el caudal. Su influencia en el comportamiento de la pila de metanol es el objetivo de esta parte del proyecto. El software que se emplea para representar la relación entre variables de interés es FuelCellView.

3.3. Análisis de resultados

Una primera aproximación del efecto que variables como la temperatura o la concentración producen en la corriente proporcionada por una pila se obtiene de la ecuación de Butler-Volmer, pero, para explicar las variaciones observadas en el laboratorio, se va a emplear la ecuación obtenida del modelo cinético para la oxidación del metanol [5]

$$i = \delta_{acl}(ai_0)_a \frac{\kappa C_{m,acl} \exp(\alpha_a F / RT \eta_a)}{C_{m,acl} + \lambda \exp(\alpha_a F / RT \eta_a)}, \quad (3.3)$$

donde δ_{acl} , $(ai_0)_a$ representa el espesor del electrodo del ánodo, a_a es la superficie efectiva del ánodo por unidad de volumen, $C_{m,acl}$ es la concentración de metanol en el ánodo, α_a es el coeficiente de transferencia en el ánodo y los parámetros κ y λ son coeficientes experimentales. El término $i_{0,a}$ representa la densidad de corriente intercambiada por la reacción del ánodo en el equilibrio, y está definida por la expresión

$$i_{0,a} = i_{0,a}^{ref} \exp \left[\frac{35570}{R} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (3.4)$$

siendo $i_{0,a}^{ref}$ las condiciones de referencia estándar.

El comportamiento de la pila en el interior de los canales no es homogéneo, ya que el combustible suministrado se va consumiendo a medida que recorre el canal. La curva de polarización obtenida por el software representa un valor medio del comportamiento en los distintos tramos del canal.

3.3.1. Influencia de la temperatura en las DMFCs.

La Figura 3.3 muestra, a través de las curvas de polarización y de las curvas de densidad de potencia, cómo un aumento de la temperatura, manteniendo el resto de parámetros constantes, produce un aumento de la densidad de corriente producida, como se indica en la Ecuación (3.3). Este efecto es el mismo para todas las concentraciones ensayadas y se debe a que un aumento de temperatura provoca que la barrera de activación, necesaria para que se produzca las reacciones, disminuye, dando lugar a reacciones cinéticas rápidas que mejoran el comportamiento de la pila de combustible. Dicho de otra manera, a medida que disminuye la temperatura de operación, la pila muestra mayores pérdidas por activación y, por tanto, empeora su comportamiento global.

3.3.2. Influencia de la concentración en DMFCs.

De forma similar a lo que ocurre con la temperatura, manteniendo el resto de variables fijas, un aumento de la concentración en la capa catalítica produce menores pérdidas de transporte, aumentando la cantidad de intensidad producida. La concentración que llega a las capas catalíticas depende el consumo de combustible. Esta cantidad es un valor constante para las pilas de combustible para una misma concentración y temperatura. Una mejora en el comportamiento de la actuación de la pila debe producirse al incrementar ambas variables. Despejando de la Ecuación (3.3) el parámetro de pérdidas en el ánodo, η_a , se observa que, a medida que se aumenta la concentración, disminuyen las pérdidas y, por tanto, mejora el comportamiento de la pila

$$\eta_a = \frac{\alpha_a F}{RT} \ln \frac{\delta_{acl}(ai_0)_a \kappa C_{m,acl} - i\lambda}{iC_{m,acl}}. \quad (3.5)$$

3. Curvas de polarización

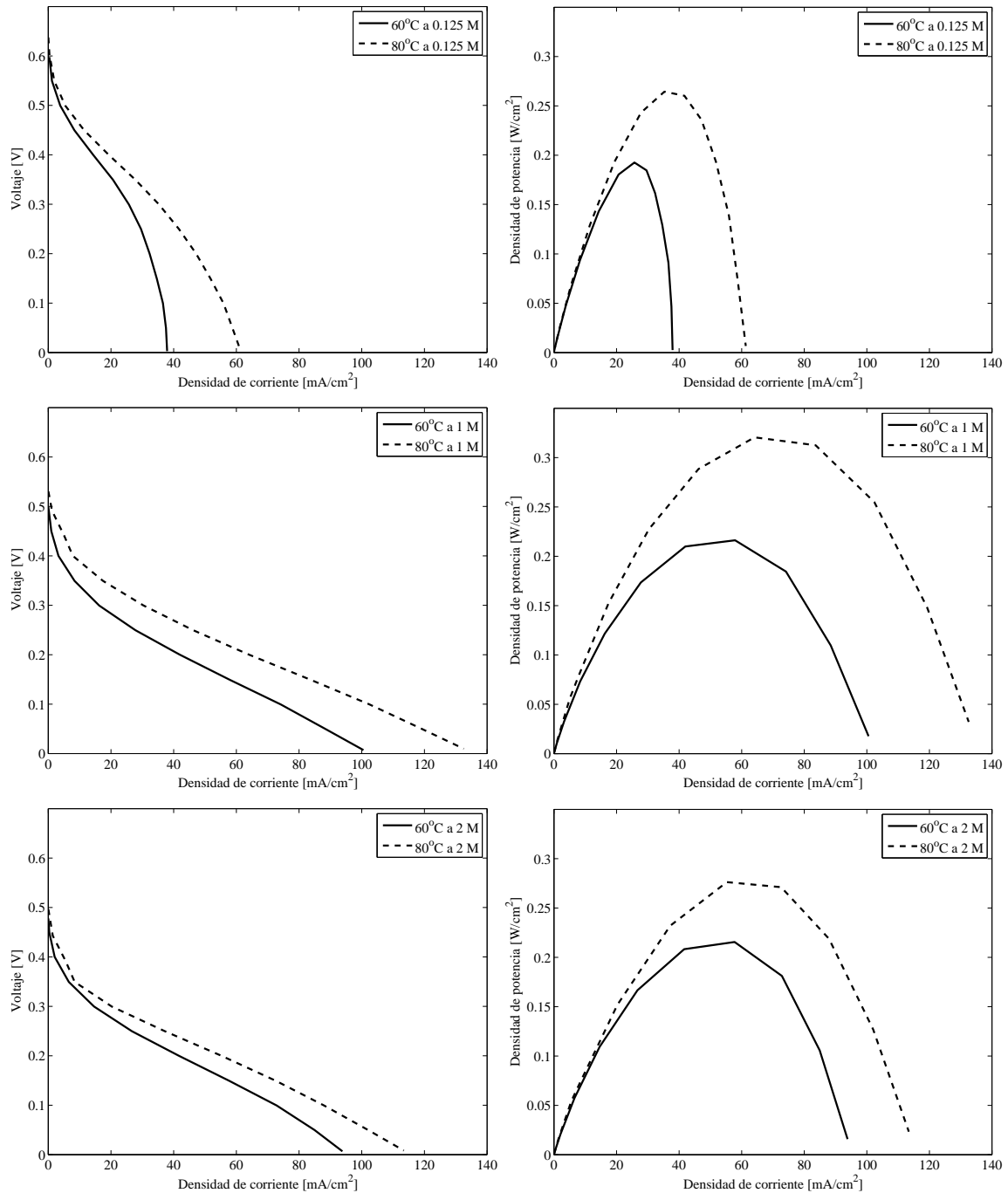


Figura 3.3: Influencia de la temperatura en una disolución 0.125 M en la parte superior, 1 M en el centro y 2 M en la parte inferior, representada a través de las curvas de polarización en la columna de la izquierda y de las curvas de densidad de potencia en la columna de la derecha. Todas han sido ensayadas a un caudal de combustible de 10 cc/min.

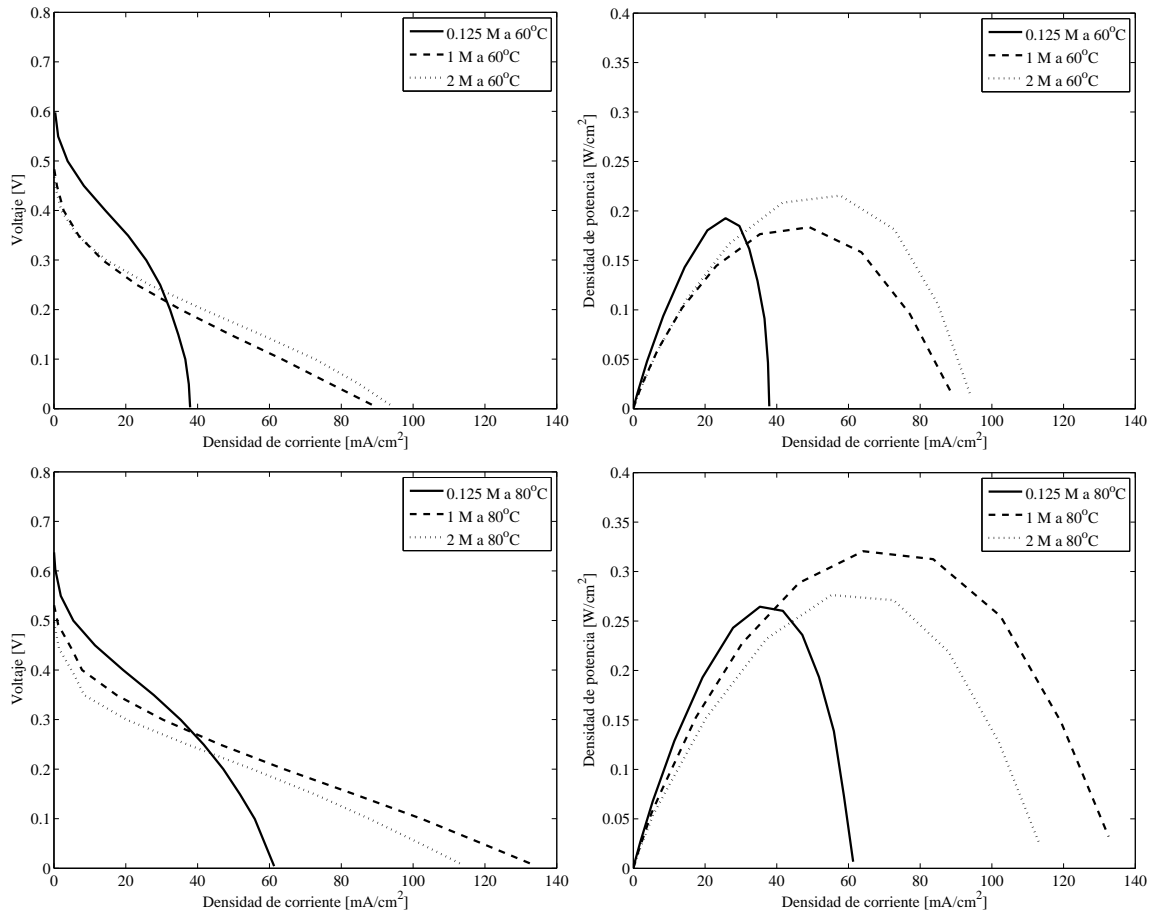


Figura 3.4: Influencia de la concentración a 60°C en la parte superior y a 80°C en la parte inferior, representadas a través de la curva de polarización en la columna de la izquierda y de la curva de densidad de potencia en la columna de la derecha. Todas han sido ensayadas a un caudal de combustible de 10 cc/min.

3. Curvas de polarización

La Figura 3.4 muestra la influencia de la concentración en las pilas alimentadas con metanol. Cuando se analiza a 0.125 M frente a 1 M en los dos casos de temperatura ensayados se puede observar que el comportamiento de la pila mejora en esta última concentración. Sin embargo, en contra de lo esperado [8], las curvas de polarización de 1 M y 2 M presentan comportamientos muy similares entre sí, llegando incluso a ser más favorable la actuación de la pila a 1 M que a 2 M en el caso de 80°C. Una posible explicación de este fenómeno es la existencia de una concentración máxima a partir de la cual su comportamiento empeora y, en este caso, 2 M se encontraría por encima de dicho valor. Este resultado contrasta con lo encontrado en la literatura [8], ya que el valor de concentración a partir del cual la actuación de la pila comienza a empeorar debería ser bastante superior a 2 M. Tras realizar los ensayos en la pila de metanol, se ha observado cierta falta de repetibilidad en algunas concentraciones. En el Apéndice A se puede consultar esta variabilidad. No se han empleado, por tanto, valores promedio en las gráficas.

La Figura 3.4 muestra cómo la influencia de la concentración y la temperatura influyen además en el fenómeno del *crossover*. Éste se ve incrementado con el aumento de la concentración del combustible, y se manifiesta en una disminución del voltaje en circuito abierto y bajas densidades de corriente. Se puede observar cómo las curvas de polarización con concentraciones inferiores se cruzan con las de mayor concentración.

3.3.3. Influencia del caudal en las DMFCs

La Ecuación 3.3 se emplea para analizar el comportamiento de la pila bajo diferentes condiciones de temperatura y concentración, no así para el análisis de la influencia del caudal. Al estudiar de forma conjunta las variaciones de temperatura, concentración y caudal, aparece otro fenómeno en las pilas de metanol denominado intensidad límite de corriente, que se representa en las curvas por una caída brusca del voltaje en la parte final de ésta, como se puede observar en la Figura 3.4. Se define intensidad límite de corriente al momento en que el consumo de combustible es tal que la concentración en la capa catalítica es prácticamente cero. Esto da lugar, matemáticamente, a valores de pérdidas infinitas. En estas condiciones la pila no es capaz de producir más densidad de corriente y el valor del voltaje cae bruscamente a cero. Si el consumo de combustible dependía de la temperatura y la concentración, el caudal es el parámetro que completa el transporte de combustible a lo largo del canal. Para una concentración fija, valores superiores de flujo implican un mayor aporte de combustible que aún no ha sido consumido. Valores de flujo inferiores, por tanto, aportan el combustible con mayor dificultad y producen que el punto límite de la pila se produzca antes. Esto se debe a que el combustible se consume de forma muy significativa a lo largo del canal. Este fenómeno no siempre ocurre en los ensayos que se han realizado, pero cuando sucede, se da en condiciones que favorezcan el agotamiento del metanol, es decir, a muy bajas concentraciones, elevadas temperaturas y bajos caudales. Este hecho tiene una incidencia notable en el tramo final de la curva de polarización, donde las pérdidas por transporte son las

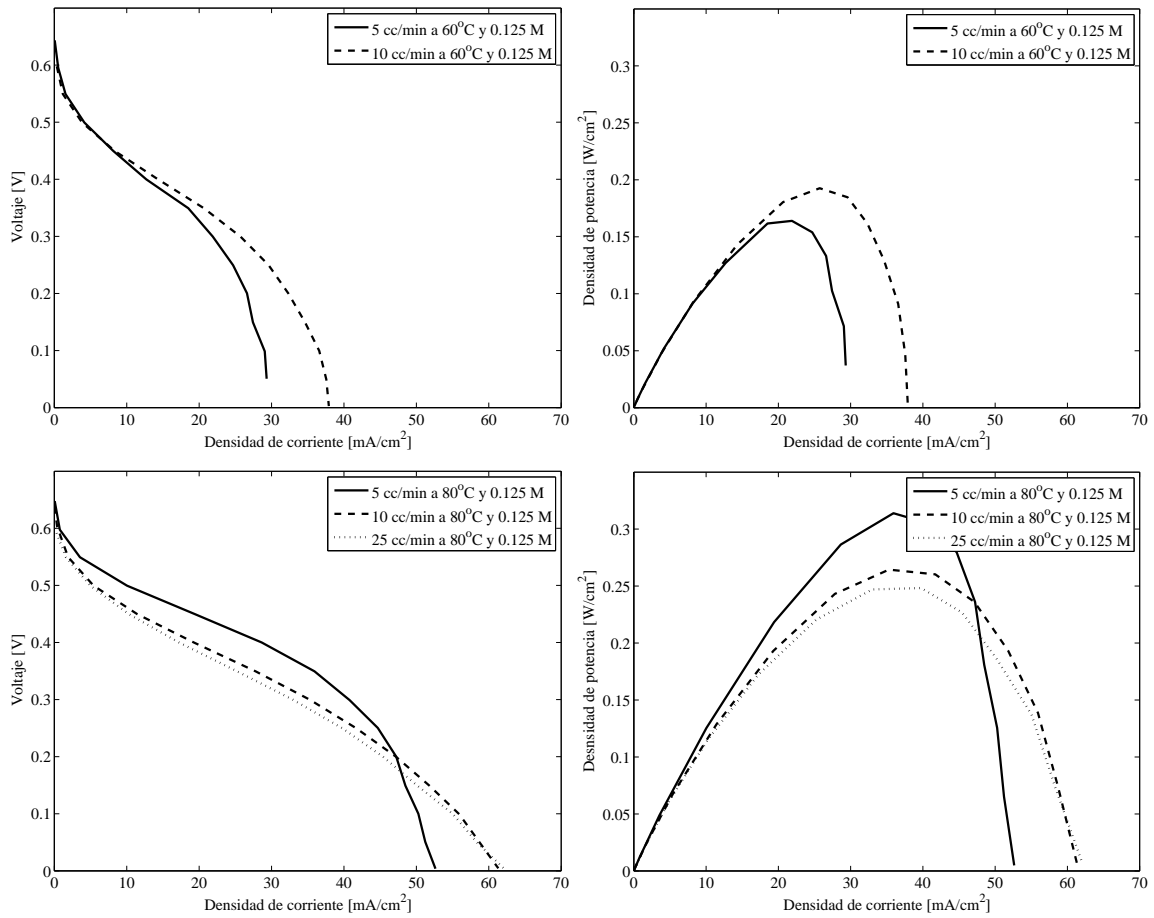


Figura 3.5: Influencia del caudal en una disolución 0.125M a 60°C en la parte superior y a 80°C en la parte inferior, representada a través de la curva de polarización en la izquierda y en la curva de densidad de potencia en la columna de la derecha.

que predominan.

La Figura 3.5 representa la influencia del caudal en una disolución a 0.125 M a 60°C y a 80°C. En ambas gráficas se puede observar que la única curva que llega al punto de intensidad límite es la que corresponde a un caudal de 5 cc/min. Se puede observar, además, que el comportamiento de la pila a 10 cc/min y a 25 cc/min es muy similar, no mostrando ninguna de éstas la caída característica.

Se ha ensayado a concentraciones superiores y a menores temperaturas sin llegar en ningún caso a observar el punto de intensidad de corriente límite. La bomba con la que se ha experimentado permite un caudal máximo de 25 cc/min y mínimo de 5 cc/min. En caso de haber podido realizar ensayos con una mayor amplitud en caudal es posible que se hubieran alcanzado comportamientos más característicos en las curvas.

EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

4.1. Descripción

Mientras que las curvas de polarización muestran una visión general del comportamiento de la pila, las EIS, o impedancias espectroscópicas, es un método más complejo con el que se pueden analizar procesos internos específicos de la pila, como los mecanismos de reacción, la cinética en los electrodos, la superficie de área efectiva que realiza el intercambio de carga... EIS ha demostrado, además, ser un método muy útil para analizar los parámetros de las superficies de contacto, y las propiedades eléctricas de los materiales, como la corrosión, o los mecanismos de transporte a través de la membrana, todo ello sin causar daños en los electrodos [3]. Esta técnica es la que frecuentemente se aplica en el estudio de los principales componentes y procesos que tienen lugar en las pilas de combustible. Se trata de un método más sofisticado pero también menos intuitivo a la hora de interpretar los resultados, ya que una célula o pila de combustible es un sistema electroquímicamente complejo.

Al igual que una resistencia, las impedancias miden la habilidad de un sistema para impedir el paso de la corriente eléctrica. Sin embargo, a diferencia de éstas, las impedancias son parámetros dependientes del tiempo o de la frecuencia. Partiendo de la analogía con la Ley de Ohm, la impedancia $Z(\omega)$ se puede definir como

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{i(t)}. \quad (4.1)$$

La técnica EIS consiste en medir la resistencia que pone cada uno de los elementos que forman la pila al paso de la corriente. Para ello se aplica un pulso senoidal en voltaje

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t), \quad (4.2)$$

y se analiza su respuesta, también senoidal, en intensidad

$$i(t) = i_0 \cos(\omega t - \phi). \quad (4.3)$$

En (4.3) y (4.2), $V(t)$ y $i(t)$ representan el voltaje y la intensidad en un instante de tiempo t , mientras que V_0 y i_0 representan las amplitudes del voltaje y de la corriente respectivamente. El ángulo ϕ representa el desfase entre ambas señales senoidales.

4. EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

Sustituyendo en (4.1), se obtiene la expresión senoidal de la impedancia en notación compleja

$$Z(\omega) = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{i_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \exp^{j\phi}, \quad (4.4)$$

que expresado de otra forma da lugar a

$$Z(\omega) = Z_{real} + jZ_{imag} = Z_0 \cos(\phi) + jZ_0 \sin(\phi), \quad (4.5)$$

donde j representa el número imaginario.

La representación de la parte real de la impedancia frente a su parte compleja se denomina diagrama de Nyquist. Es la representación más habitual, aunque en ocasiones se analiza el módulo $|Z|$ o la fase ϕ en función de la frecuencia representada en escala logarítmica, $\log(\omega)$. Estas representaciones se denominan diagramas Bode y se usan para ampliar información del comportamiento de la pila de combustible. Los Nyquist pueden presentar diferentes geometrías, aunque lo más habitual es encontrar un Nyquist representando un semicírculo.

Cada elemento de la pila se puede asociar a un componente eléctrico o a un circuito simple. La reacción completa se puede representar mediante un circuito eléctrico equivalente, que produce la misma respuesta que el sistema electroquímico al ser excitado. Un circuito equivalente es la combinación en serie y/o en paralelo de resistencias, condensadores y/o bobinas. Un circuito equivalente debe, al menos, representar la resistencia que ofrece la membrana electrolítica y la correspondiente a los dos electrodos. Existen numerosos circuitos equivalentes para cada pila y todos ellos pueden llegar a ajustarse adecuadamente al comportamiento de la misma, es decir, no existe un único circuito posible, sino múltiples opciones.

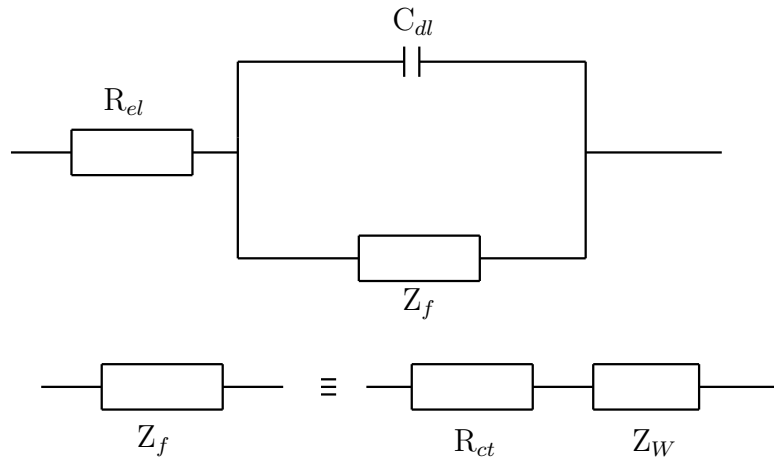


Figura 4.1: Circuito equivalente genérico para una pila de combustible.

Para analizar el comportamiento de una pila de combustible se puede emplear circuitos equivalentes genéricos [3]. El más empleado es el de la Figura 4.1, donde R_{el} representa la resistencia óhmica de la membrana, C_d la doble capa de electrodos,

y Z_f , conocida como resistencia de Faraday, corresponde a la impedancia en la transferencia de carga desde el electrodo a la membrana [11]. Esta última puede dividirse en una resistencia R_{ct} , que representa la transferencia de carga en serie con la impedancia Warburg, Z_W , que describe el transporte de masa por fenómenos de difusión. La impedancia Warburg se representa con una recta de pendiente 45° .

La forma del diagrama de Nyquist de este circuito dependerá de la relación entre Z_W y R_{ct} . A bajas densidades de corriente, cuando las pérdidas por activación sean mayores, R_{ct} será el factor predominante, y no tiene por qué visualizarse gráficamente el efecto de Z_W . Sin embargo, a altos valores de densidad de corriente, el valor de R_{ct} será muy pequeño en comparación con las resistencias óhmicas y con la impedancia de Warburg, impidiendo visualizar el semicírculo característico de la Figura 4.2.

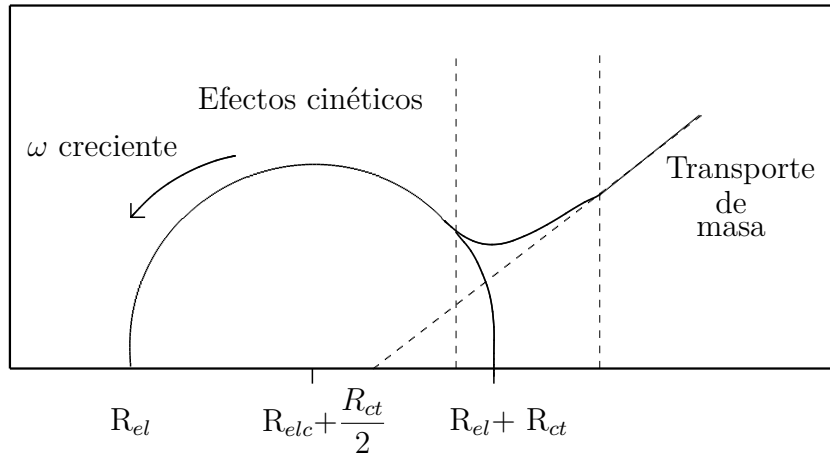


Figura 4.2: Nyquist del circuito eléctrico de la Figura 4.1.

4.2. Procedimiento experimental

Los resultados obtenidos al aplicar esta técnica se analizan con el software de análisis ZView. Para poder conocer en detalle el comportamiento de los canales, electrodos y membrana en las DMFCs, se debería haber realizado una EIS exclusivamente del ánodo, sin embargo, esto incluía la alimentación con hidrógeno del cátodo, componente del que no se dispone actualmente en el laboratorio. Al ser la primera vez que se realizaban experimentos en pilas de combustible alimentadas con metanol, la falta de conocimiento a la hora de aplicar las EIS en estos dispositivos ha sido la principal causa de no poder realizar correctamente los experimentos. Los resultados de las EIS se han empleado para analizar el comportamiento de la pila completa con el fin de que, aunque no se pueda analizar el comportamiento individual de cada uno de sus componentes, sí se podrá corroborar su comportamiento global. Se hace constar, por tanto, que la forma y valores de los diagramas de Nyquist obtenidos representan el comportamiento de la pila en su conjunto. Aunque el software proporciona diagramas Nyquist y Bode, en este proyecto sólo se comentan y analizan los primeros.

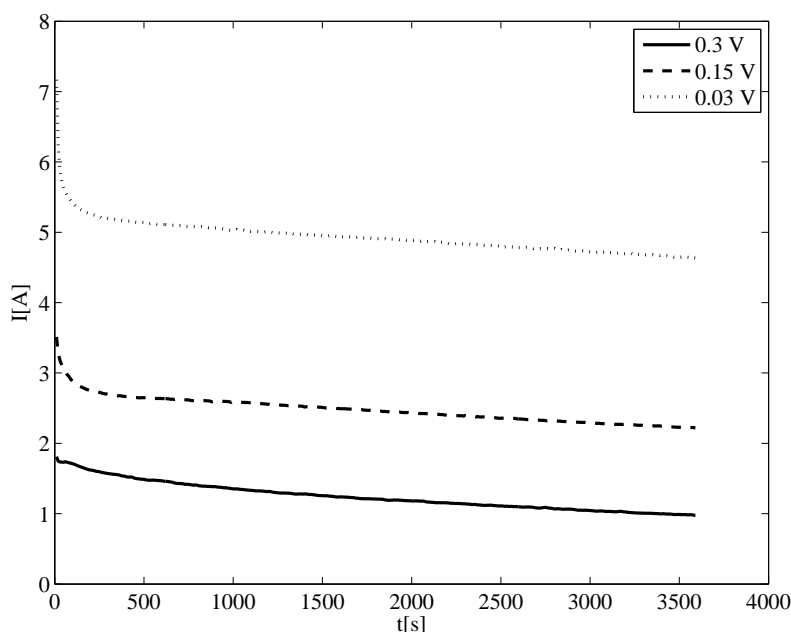


Figura 4.3: Variación de la intensidad de corriente en el tiempo de una disolución de metanol 1 M a 80°C.

Los Nyquist están fuertemente influenciados por el valor inicial del voltaje que se haya elegido para aplicar la perturbación. En el laboratorio se han obtenido diagramas Nyquist a 0.3 V, por ser un voltaje próximo a la zona de las pérdidas de activación; a 0.15 V, por ser un valor intermedio de la curva de polarización y a 0.03 V, por ser un voltaje cercano a la máxima densidad de corriente que se puede extraer. Los EIS se han realizado variando la temperatura y la concentración, de igual manera que en el caso de las curvas de polarización. En estos ensayos, por contra, no se ha considerado la influencia del caudal.

Antes de realizar el barrido en frecuencia, con el fin de que la señal perturbada sea lo más estable posible, se ha mantenido fijo el voltaje durante 3600 s. La Figura 4.3 muestra la variación en el tiempo de la intensidad a los tres valores de voltaje fijados. En ésta se aprecia cómo, incluso tras haber esperado un tiempo considerablemente largo, la intensidad muestra una ligera variación en el tiempo. A pesar de ello, se mantiene un tiempo de 3600 s para estabilizar la señal. Se ha observado, además, que la variación en el tiempo de la intensidad a 0.3 V es ligeramente mayor que las correspondientes a 0.15 V y a 0.03 V. A pesar de que se ha probado la repetibilidad de los ensayos realizados, este hecho influye en su exactitud. La Figura 4.4 representa la repetibilidad en las EIS realizadas a 0.3 V, 0.15 V y a 0.03 V. Este fenómeno se debe a la secuencia en la que se han obtenido los experimentos, ya que después de los 3600 s necesarios para estabilizar el voltaje, se ha alternado la obtención de las EIS con periodos a voltaje constante de 1 min de duración. Cuanto mayor sea la diferencia entre los valores iniciales de cada EIS, es decir, cuanta más pendiente

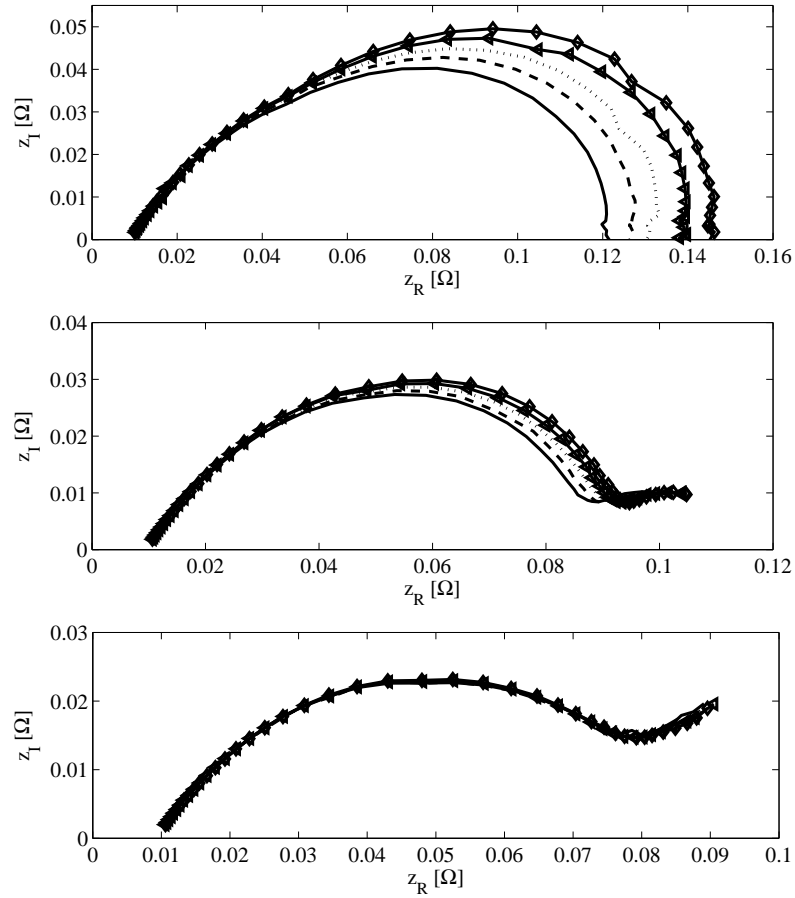


Figura 4.4: Repetibilidad de las impedancias espectroscópicas a 0.3 V arriba, 0.15 V en el medio y 0.03 V abajo, respectivamente, de una disolución 1 M y 80°C.

0.125 M	0.3 V	0.15 V	0.03 V
60°C	8.66 %	1.24 %	0.36 %
80°C	5.02 %	0.50 %	2.50 %

Tabla 4.1: Errores relativos máximos en los ensayos realizados a 0.125 M.

tenga la curva de la Figura 4.3, mayor será la variabilidad obtenida. Se ha podido observar que dicha variabilidad tiene un mayor efecto a bajas frecuencias, es decir, en el tramo final de las curvas. Las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 representan el orden de magnitud de los errores relativos máximos de todos los ensayos realizados. En éstas se puede comprobar que, a medida que disminuye el valor del voltaje fijado, el error relativo disminuye.

La repetibilidad gráfica de más ensayos se puede consultar en el Apéndice B. En el software de análisis ZView se fija el voltaje a partir del cual se inicia el experimento y las frecuencias inicial y final, en hertzios, del mismo. La representación del Nyquist

4. EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

1 M	0.30 V	0.15 V	0.03 V
60°C	12.53 %	3.26 %	1.48 %
80°C	18.00 %	6.10 %	0.83 %

Tabla 4.2: Errores relativos máximos en los ensayos realizados a 1 M.

2 M	0.3 V	0.15 V	0.03 V
60°C	25.00 %	5.76 %	6.67 %
80°C	24.36 %	11.31 %	5.00 %

Tabla 4.3: Errores relativos máximos en los ensayos realizados a 2 M.

comienza a altas frecuencias y finaliza en bajas. En el laboratorio se ha hecho un barrido en frecuencia partiendo de 1 kHz, hasta llegar a valores del orden de 10^{-2} Hz.

4.3. Análisis de resultados

El diagrama Nyquist es una representación gráfica empleada en este proyecto para analizar las diferentes pérdidas que tienen lugar en el interior de una pila de combustible alimentada con metanol, y corroborar así los resultados obtenidos en las curvas de polarización. Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran los resultados de las EIS ensayadas a diferentes concentraciones y temperaturas, para los tres valores de voltaje fijados. En éstas se puede observar cómo los Nyquist se ven modificados al variar dichos regímenes de experimentación.

Para el caso de 0.3 V los diagramas presentan, en todos los ensayos, un esbozo de semicírculo. Esta representación indica que las pérdidas por activación a elevados voltajes son predominantes, como ya se detalló en el capítulo de curvas de polarización. En el caso particular de 0.3 V a 0.125 M, tanto a 60°C como a 80°C, se observa que el semicírculo no se cierra a bajas frecuencias, es decir, al final del diagrama. Esto es debido a que, a pesar de ensayar a un voltaje elevado, para una concentración tan baja como es el caso de 0.125 M, las pérdidas por transporte en el tramo final del diagrama no pueden considerarse despreciables.

Para 0.15 V, a 1 M y 2 M, a 60°C y a 80°C, se observa una representación similar a la explicado a 0.3 V, a diferencia del tamaño del semicírculo, teniendo menor diámetro a 0.15 V que a 0.3 V en todos los casos ensayados. Esto es debido a que, a pesar de que las únicas pérdidas que tienen lugar son debidas a la cinética de reacción, la magnitud de éstas es menor. Más adelante se incidirá sobre este hecho. De nuevo, a 0.15 V la excepción se encuentra a 0.125 M, donde, para los dos casos de temperaturas ensayadas, se observa cómo la creciente importancia de las pérdidas

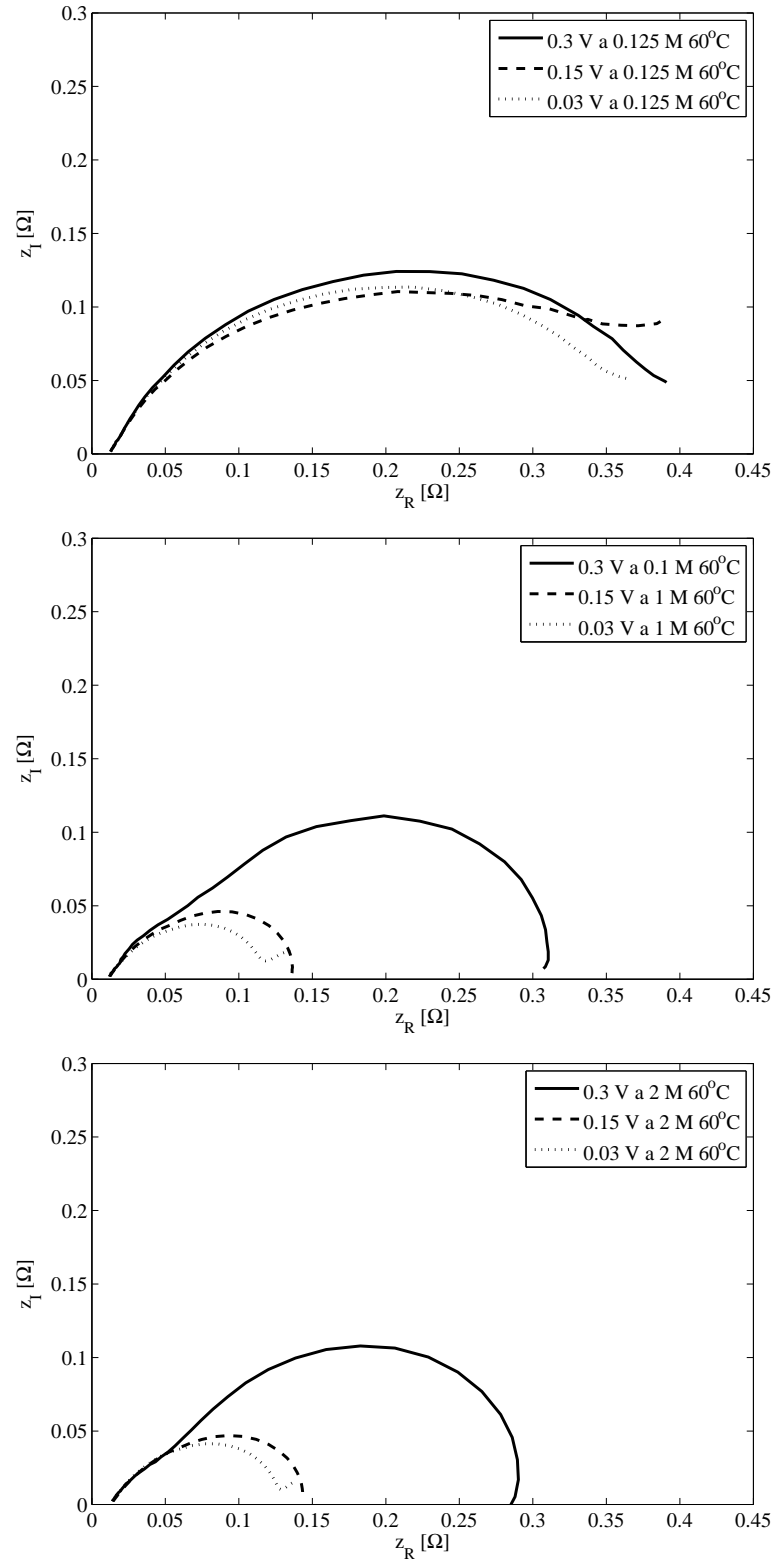


Figura 4.5: Impedancias espectroscópicas a 0.3 V, 0.15 V y 0.03 V de una disolución 0.125 M en la parte superior, a 1 M en el centro y a 2 M en la parte inferior. Ensayos realizados a 10 cc/min y a 60°C.

4. EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

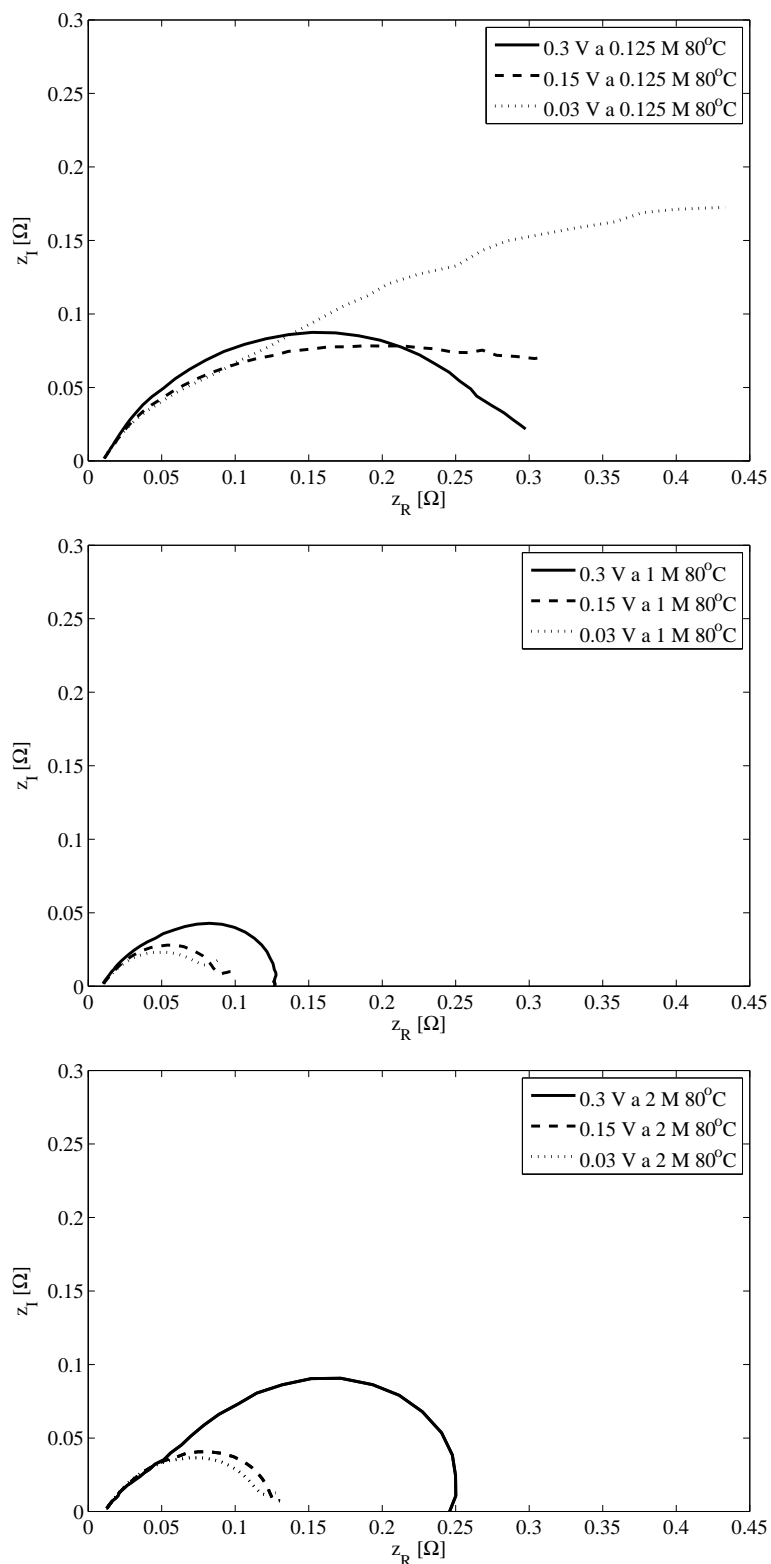


Figura 4.6: Impedancias espectroscópicas a 0.3 V, 0.15 V y 0.03 V de una disolución 0.125 M en la parte superior, a 1 M en el centro y a 2 M en la parte inferior. Ensayos realizados a 10 cc/min y a 80°C.

por transporte provocan que el final del semicírculo derive paulatinamente en una recta de pendiente 45° . El efecto de las pérdidas cinéticas comienza a no ser visible en esta concentración a partir de ese voltaje.

Al estudiar el comportamiento de la pila de combustible a 0.03 V, se observa la influencia de las pérdidas por transporte en la parte final de las curvas. Para 1 M y 2 M este efecto repercute exclusivamente en la parte final de la curva ya que, a altas frecuencias, las pérdidas cinéticas siguen siendo las predominantes. No ocurre lo mismo a 0.125 M, donde, para las dos temperaturas ensayadas, se observa una línea de 45° sin curvatura en todo el barrido de frecuencia. Esto es debido a que las pérdidas por transporte son las únicas que tienen lugar en esas condiciones. Se puede observar cómo la temperatura y el voltaje fijado no influyen en las pérdidas óhmicas, ya que todos los diagramas Nyquist comienzan su representación en el mismo punto.

4.3.1. Influencia de la concentración y la temperatura en las DMFCs

Además de analizar las diferentes pérdidas que ocurren en la pila de combustible, mediante los diagramas Nyquist se puede analizar el comportamiento de la pila de combustible al modificar variables de entrada, como son la concentración o la temperatura. Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran la influencia de la concentración al realizar un barrido en frecuencia. En todas ellas se puede observar el comportamiento característico, ya explicado, de la pila de combustible a bajas concentraciones así como el efecto de la impedancia Warburg en aquellas condiciones en que las pérdidas por transporte sean notables.

En el análisis de la influencia de la concentración, se puede observar cómo las impedancias y, por tanto, las pérdidas, aumentan a medida que disminuye la concentración del combustible. Este fenómeno se observa en la Figura 4.7, que muestra la influencia de la concentración a 60°C . Se observa que las impedancias a 1 M y 2 M son muy similares para las dos temperaturas y los tres voltajes ensayados. No ocurre, sin embargo, lo mismo en las EIS ensayadas a 80°C . La Figura 4.8 muestra cómo la disolución 1 M, para 0.15 V y 0.03 V proporciona menores impedancias que a 2 M independientemente del punto de funcionamiento. Este hecho representa la anomalía que ya se obtuvo en las curvas de polarización, y cuyo comportamiento, a pesar de ser contrario a lo esperado, ha sido corroborado.

De igual manera que con la concentración, se realiza un análisis de la influencia de la temperatura al aplicar la técnica de experimentación EIS. Las Figuras 4.9, 4.10 y 4.11 muestran cómo, de forma general, las impedancias aumentan cuando la pila está operando a menor temperatura, verificando una mejora en el comportamiento de éstas a 80°C que a 60°C , como ya se obtuvo en las curvas de polarización.

4. EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

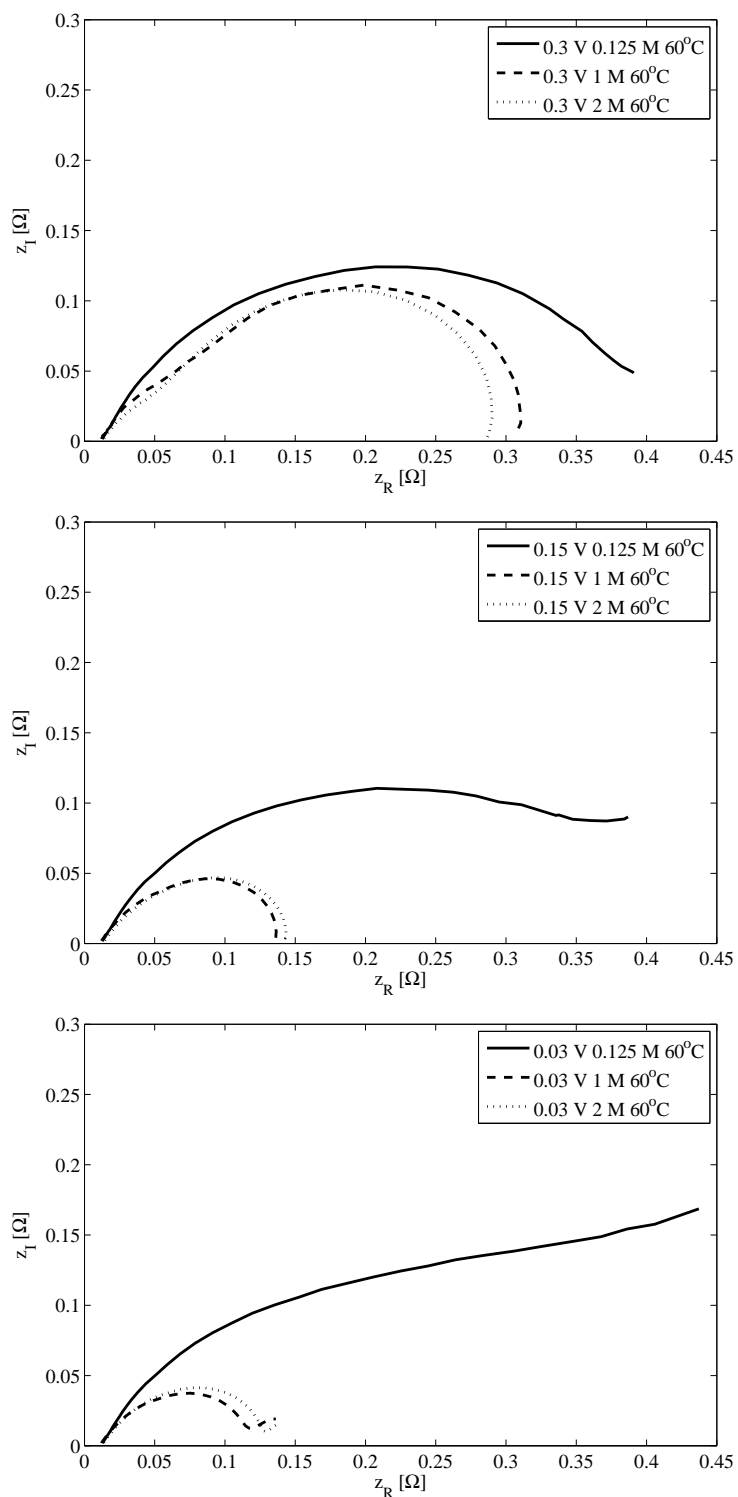


Figura 4.7: Influencia de la concentración a 0.3 V en la parte superior, a 0.15 V en el centro y a 0.03 V en la parte inferior. Ensayos realizados a 10 cc/min y a 60°C.

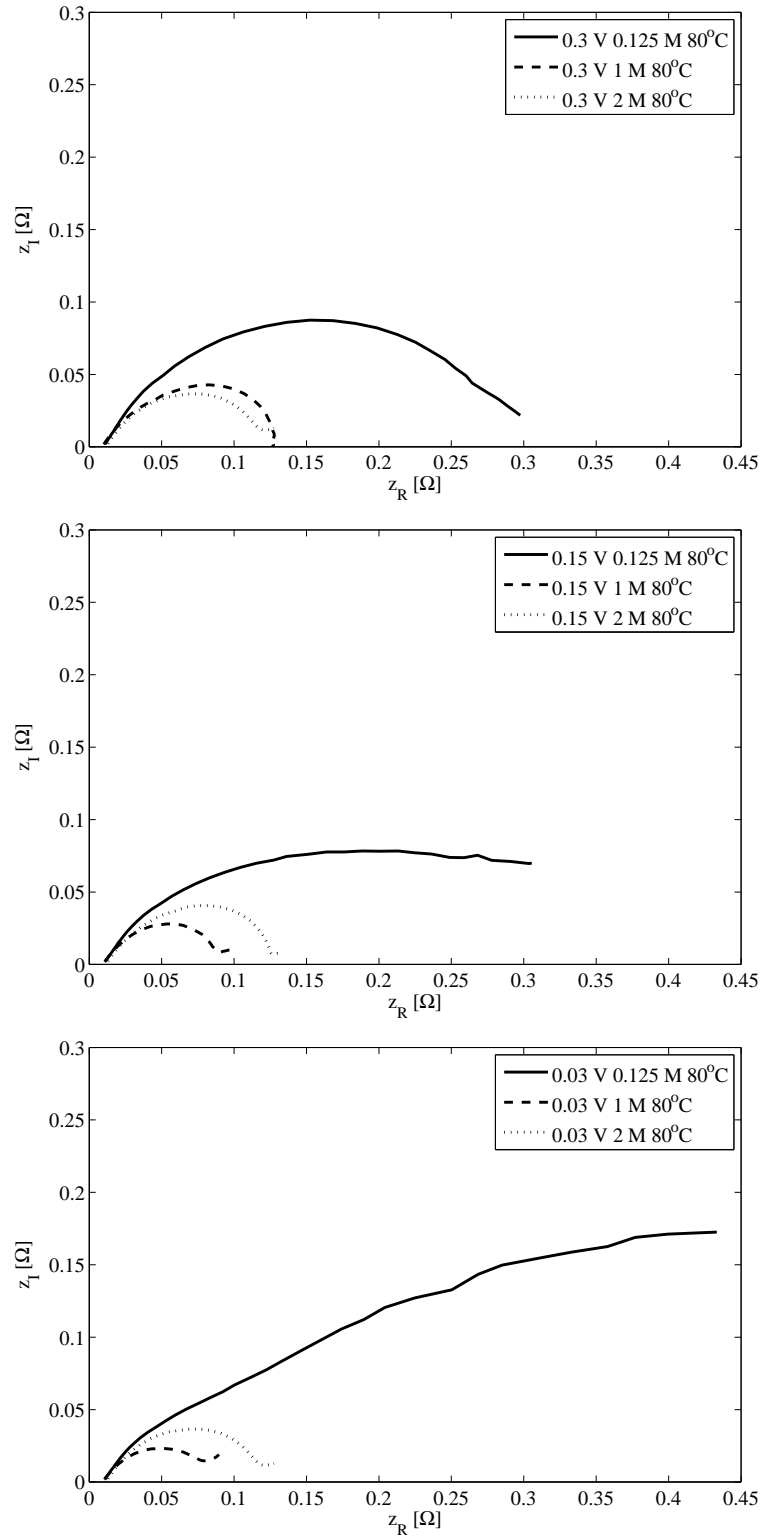


Figura 4.8: Influencia de la concentración a 0.3 V en la parte superior, a 0.15 V en el centro y a 0.03 V en la parte inferior. Ensayos realizados a 10 cc/min y a 80°C.

4. EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

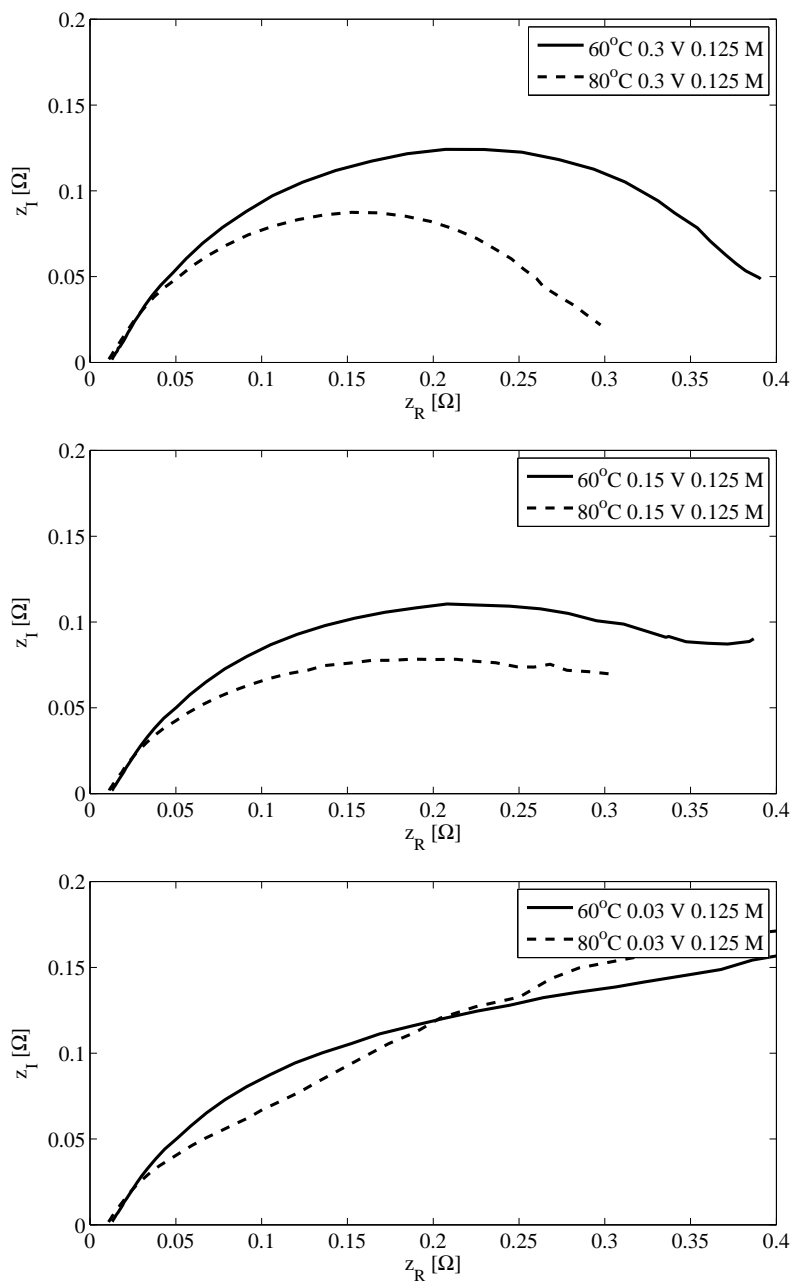


Figura 4.9: Influencia de la temperatura a 0.3 V en la parte superior, a 0.15 V en el centro y a 0.03 V en la parte inferior en una disolución 0.125 M y 10 cc/min de caudal de combustible.

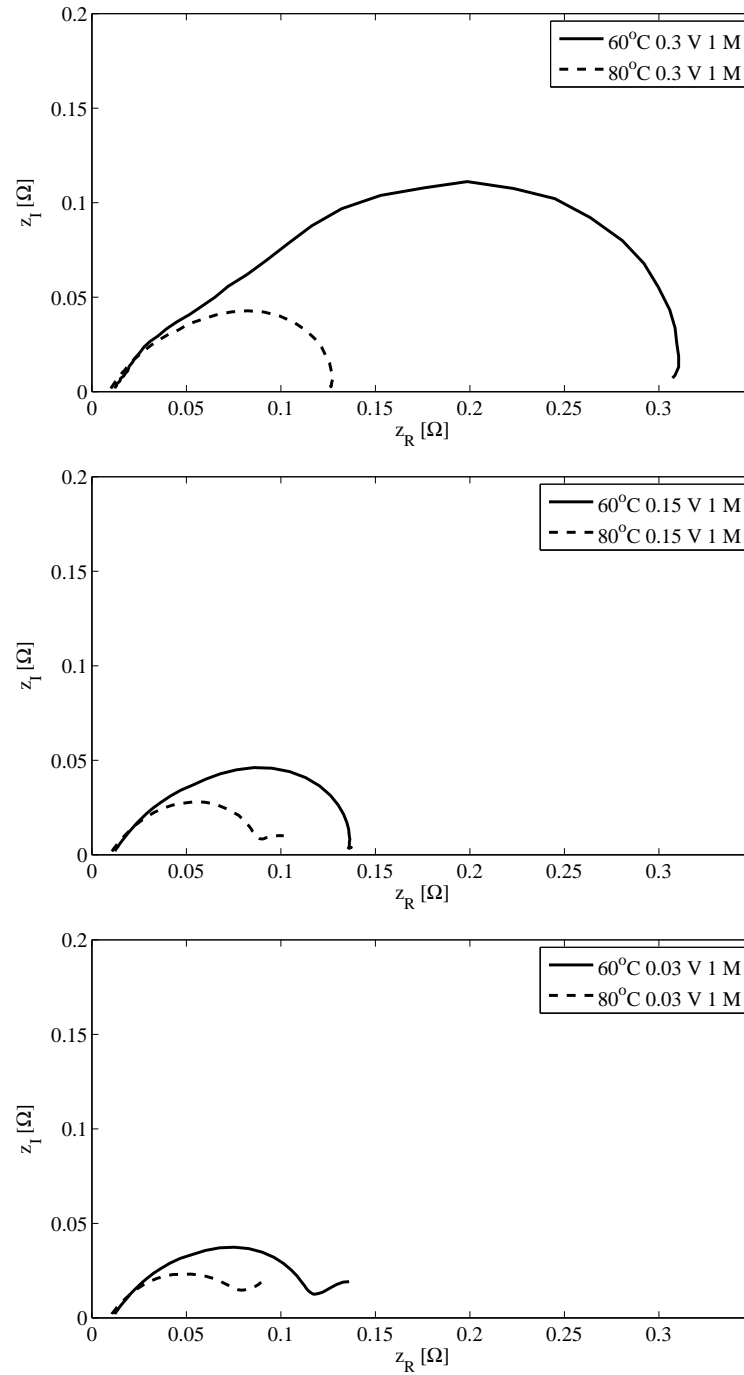


Figura 4.10: Influencia de la temperatura a 0.3 V en la parte superior, a 0.15 V en el centro y a 0.03 V en la parte inferior en una disolución 1 M y 10 cc/min de caudal de combustible.

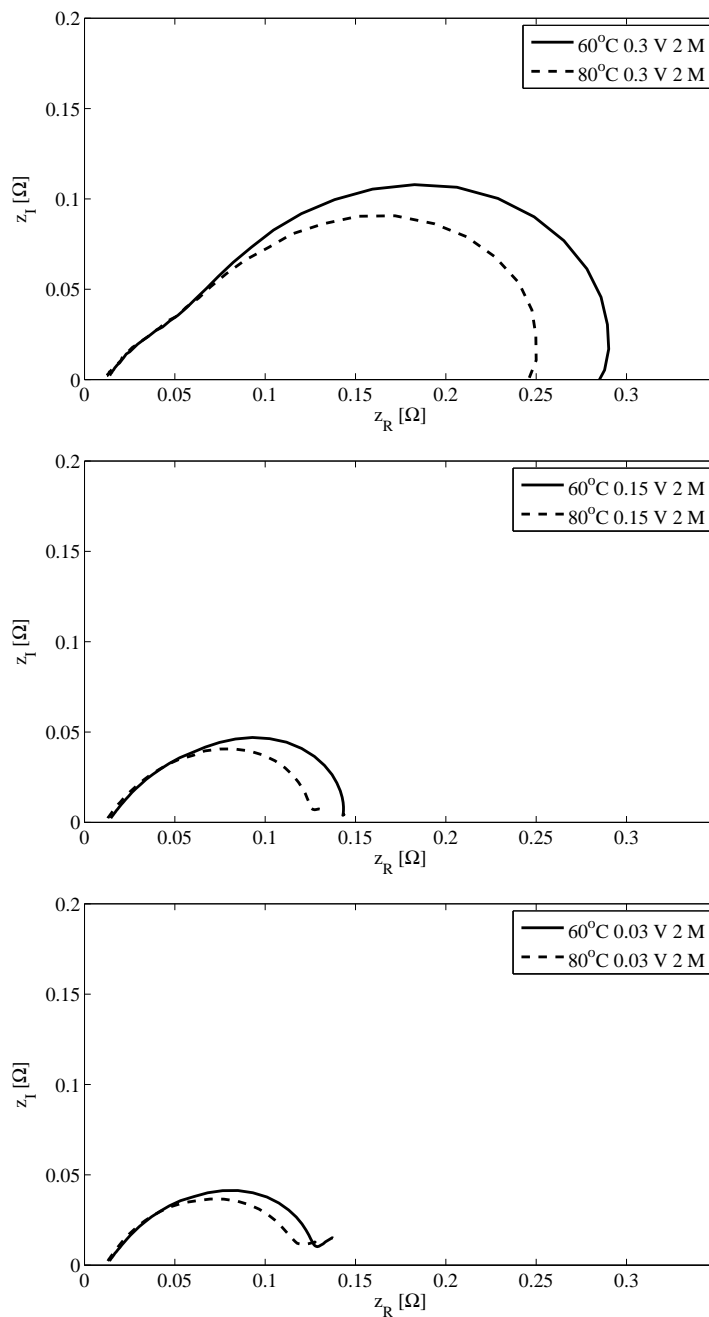


Figura 4.11: Influencia de la temperatura a 0.3 V en la parte superior, a 0.15 V en el centro y a 0.03 V en la parte inferior en una disolución 2 M y 10 cc/min de caudal de combustible

4.3.2. Circuitos equivalentes

La Figura 4.2 muestra cómo, además de realizar un análisis visual de las pérdidas, los Nyquist permiten asociar determinados puntos característicos del diagrama, como el punto de inicio o el punto de inflexión de la curva, a las impedancias y resistencias que simulan el comportamiento interno de la pila de combustible. Aunque de forma gráfica un mayor diámetro de semicírculo implica mayores impedancias y, por tanto, un peor comportamiento, se dispone a partir de ahora de la información necesaria para conocer de qué orden de magnitud son cada una de las resistencias que forman el circuito equivalente.

Aplicando esto a los diagramas Nyquist obtenidos, se puede realizar una comparación cuantitativa de las resistencias internas de la pila. A modo de ejemplo, en la Figura 4.10 se obtiene que a 0.3 V, gráfica superior, el punto de inicio de los Nyquist ambos ensayos toman valores muy próximos a cero, mientras que el punto de inflexión del Nyquist toma un valor de 0.3Ω a 60°C y de 0.125Ω a 80°C . La Figura 4.2, indica que el punto de inicio de la curva se asocia con el valor de R_{ele} , mientras que el punto de inflexión del Nyquist corresponde al término de $R_{ele} + R_{ct}$, es decir, ya se conoce el valor numérico de estas dos resistencias que forman parte del circuito equivalente.

El software ZView permite conocer cómo se adecúan las representaciones gráficas obtenidas experimentalmente a un circuito equivalente. El circuito es diseñado e introducido en el software por el usuario y, mediante un proceso iterativo, muestra los valores que mejor se ajustan a los datos obtenidos, con su correspondiente error. Para ello hay que proporcionar al circuito unos valores iniciales desde los que comenzar la iteración. Se va a emplear el ajuste al circuito de la Figura 4.1 por estar realizando un análisis de la pila de combustible en su conjunto.

Las Tablas 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9 representan el ajuste de cada uno de los diagramas Nyquist obtenidos experimentalmente al circuito equivalente. Con el fin de que el ajuste de los datos experimentales sea lo más exacto posible, el software aconseja fijar aquellos valores de los que se conozca su magnitud e iterar el resto. En todos los ensayos realizados se ha fijado el parámetro que representa la resistencia ohmica, R_{ele} , ya que al ser el punto de inicio del diagrama su valor se obtiene en el software de análisis. Ésta es la razón por la que no existe error relativo de este parámetro. En aquellos casos en los que la impedancia Warburg no fuera significativa, es decir, en aquellas situaciones que se conozca el valor del diámetro del semicírculo, se ha fijado también el valor correspondiente al punto final del semicírculo, ya que su valor numérico se puede obtener aplicando la Figura 4.2 en combinación con el software de análisis ZView.

Los términos $W_s - R$, $W_s - T$ y $W_s - P$ son parámetros propios del software. El análisis de la influencia de cada uno de estos términos en los diagramas Nyquist no es el objetivo de este proyecto, sin embargo, se puede indicar que, de forma conjunta, representan el efecto de la impedancia Warburg. Estos valores son fijados siempre por el usuario, no disponiendo de errores relativos.

4. EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

0.125 M 60°C	0.3 V	Error[%]	0.15 V	Error[%]	0.03 V	Error[%]
R_{el}	0.0127	-	0.0127	-	0.0129	-
C_p	0.27528	4.88	0.2442	4.74	0.2842	5.79
R_{ct}	0.1577	5.33	0.1	5.98	0.19484	5.61
Ws-R	0.2	-	0.3	-	0.8	-
Ws-T	2	-	4.45	-	30	-
Ws-P	0.5	-	0.4	-	0.6	-

Tabla 4.4: Ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente a 0.125 M y 60°C.

0.125 M 80°C	0.3 V	Error[%]	0.15 V	Error[%]	0.03 V	Error[%]
R_{el}	0.0111	-	0.0111	-	0.0108	-
C_p	0.1913	4.31	0.2149	4.98	0.20612	4.9
R_{ct}	0.061453	5.455	0.0689	5.7	0.040573	7.88
Ws-R	0.2	-	0.3	-	0.7	-
Ws-T	0.8	-	5	-	30	-
Ws-P	0.5	-	0.45	-	0.4	-

Tabla 4.5: Ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente a 0.125 M y 80°C.

Lo ideal habría sido poder analizar el comportamiento del ánodo en las pilas de combustible alimentadas con metanol, así como su ajuste a un circuito equivalente específico. Al no haberse podido llevar a cabo tal ensayo, y tener que emplear un circuito genérico, no se pudo analizar en detalle el ajuste obtenido. Se puede, sin embargo, concluir que a pesar de haber ajustado los datos a un circuito genérico, en la mayoría de los casos se han obtenido errores inferiores al 10 %. Dada las condiciones del experimento se ha considerado una cifra asumible y, por tanto, se da por válido el ajuste realizado.

1 M 60°C	0.3 V	Error[%]	0.15 V	Error[%]	0.03 V	Error[%]
R_{el}	0.0123	-	0.0122	-	0.0126	-
C_p	0.3311	6.98	0.2422	5.95	0.21277	5.13
R_{ct}	0.2948	-	0.1262	-	0.07866	3.28
Ws-R	-	-	-	-	0.06	-
Ws-T	-	-	-	-	15	-
Ws-P	-	-	-	-	0.4	-

Tabla 4.6: Ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente a 1 M y 60°C.

1 M 80°C	0.3 V	Error[%]	0.15 V	Error[%]	0.03 V	Error[%]
R_{el}	0.0101	-	0.0101	-	0.01052	-
C_p	0.2743	5.77	0.2112	5.28	0.1762	4.81
R_{ct}	0.1167	-	0.0541	3.88	0.0394	3.62
$W_s - R$	-	-	0.1	-	0.05	-
$W_s - T$	-	-	20	-	2	-
$W_s - P$	-	-	0.4	-	0.35	-

Tabla 4.7: Ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente a 1 M y 80°C.

2 M 60°C	0.3 V	Error[%]	0.15 V	Error[%]	0.03 V	Error[%]
R_{el}	0.0139	-	0.0140	-	0.0138	-
C_p	0.3405	8.61	0.2178	6.18	0.1876	5.58
R_{ct}	0.3085	-	0.1236	-	0.0901	3.88
$W_s - R$	-	-	-	-	0.09	-
$W_s - T$	-	-	-	-	10	-
$W_s - P$	-	-	-	-	0.5	-

Tabla 4.8: Ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente a 2 M y 60°C.

4. EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

2 M 80°C	0.3 V	Error[%]	0.15 V	Error[%]	0.03 V	Error[%]
R_{el}	0.0122	-	0.0127	-	0.013	-
C_p	0.2917	8.76	0.2038	5.93	0.1727	5.22
R_{ct}	0.2936	-	0.1113	-	0.0857	3.48
Ws-R	-	-	-	-	0.06	-
Ws-T	-	-	-	-	10	-
Ws-P	-	-	-	-	0.5	-

Tabla 4.9: Ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente a 2 M y 80°C.

Conclusiones y trabajo futuro

Este proyecto fin de carrera muestra los primeros resultados obtenidos al ensayar con una pila de combustible alimentada con metanol. Con el fin de familiarizarse con su funcionamiento, se ha analizado la influencia que tienen en su comportamiento parámetros como la temperatura, la concentración y el caudal. Tras analizar en detalle los resultados se puede concluir que, en términos generales, las condiciones de entrada que favorecen el funcionamiento de la célula estudiada son las elevadas concentraciones, temperaturas y caudales; sin embargo, llama la atención los resultados obtenidos a 1 M y 2 M en el análisis de la influencia de la concentración.

Para llegar a esta conclusión se han desarrollado en detalle las dos técnicas experimentales más empleadas en el estudio de las pilas de combustible, las curvas de polarización y las EIS. Ambas, a pesar de los resultados obtenidos, han resultado ser métodos extremadamente sensibles a las fluctuaciones de los parámetros de entrada, así como a las condiciones ambientales a las que se ha experimentado. Las dos técnicas gráficas han demostrado ser unas herramientas muy intuitivas para caracterizar la pila de combustible, sin embargo, su aplicación está limitada a los elevados tiempos de espera que son necesarios para que ésta opere en régimen estacionario.

Al tratarse de una instalación de nueva adquisición, se ha realizado una extensa descripción de los componentes que la forman así como de sus limitaciones. Una de ellas, quizás la que más ha influido en los resultados obtenidos, es la superficie de la MEA. Dado que las curvas de polarización representan un valor medio de los valores obtenidos a diferentes puntos de los canales, una superficie menor, o la posibilidad de monitorizar más partes de la MEA, habría dado lugar a menores fluctuaciones en voltaje e intensidad. Se ha observado que para valores de voltaje inferiores a 0.1 V la cantidad de CO₂ producida es muy significativa. Al haber empleado un diseño de plato bipolar con triple serpentín, es posible que las burbujas de CO₂ bloqueen a su paso alguno de los tres canales. Esto explicaría los bajos valores de densidad de corriente obtenidos. A pesar de haber podido analizar las principales fenómenos que tienen lugar en una pila de combustible, los valores de densidad de corriente alcanzados corresponden a una tercera parte de los obtenidos en modelos [8]. Tras analizar los resultados se ha llegado a la conclusión de que probablemente el triple serpentín no sea el diseño más adecuado para el empleo de pilas de combustible alimentadas con metanol, ya que éste ha demostrado no evacuar correctamente el CO₂ producido. Se ha comprobado que la recirculación continuada con agua desionizada

5. Conclusiones y trabajo futuro

proporciona mejoras en los ensayos realizados inmediatamente después, al estar la membrana más limpia de impurezas. Sin embargo, debido al carácter finito de los recursos de los que se dispone en el laboratorio, no se ha podido aplicar esto en los ensayos realizados.

El uso de platos bipolares opacos impide conocer el origen y evolución de un fenómeno que empeora el comportamiento de la pila de combustible. La presencia de CO_2 puede ser la razón de la anomalía detectada a 1 M y 2 M. Otro de los inconvenientes de haber experimentado con un tamaño de MEA tan elevado es la fuerte inercia que se ha encontrado al variar parámetros de entrada. Este hecho dificulta su rápida puesta en marcha y es, sin duda, una de las mayores limitaciones a la hora de implantar un dispositivo de estas características en aplicaciones reales.

Otra limitación determinante en los resultados obtenidos ha sido el modelo de bomba peristáltica utilizada. La posibilidad de haber ensayado con un margen de caudal más amplio, sobre todo a bajos caudales, habría dado lugar a representaciones gráficas más características.

Con los resultados obtenidos, además de conocer bajo qué regímenes de entrada la pila de combustible muestra un mejor comportamiento, a pesar de las limitaciones anteriormente descritas, se ha conseguido representar determinados fenómenos que tienen lugar en las pilas de combustible, como el punto de corriente límite o el *crossover*. Ambos son de gran importancia a la hora de caracterizar el comportamiento de las pilas de combustible, pues su presencia modifica drásticamente el funcionamiento de las mismas.

A pesar de que los resultados han sido aplicados a una única pila de combustible alimentada con metanol, los conceptos y métodos que se detallan en este proyecto son extrapolables a otros tipos de membranas, así como a sistemas complejos de asociación de varias pilas.

Este proyecto fin de carrera responde a un primer contacto experimental con las pilas de metanol. A partir de este punto se abre todo un campo de posibles trabajos futuros con los que complementar este estudio inicial. Entre otros se sugiere, llevar a cabo ensayos EIS exclusivamente en el ánodo, realizar experimentos con diferentes tamaños de MEA (sobre todo inferiores), ensayar a diferentes compresiones de MEA, o emplear etanol como combustible alternativo, al ser un hidrocarburo de similar composición al metanol.

Ensayos curvas de polarización

A.1. Repetibilidad de los ensayos

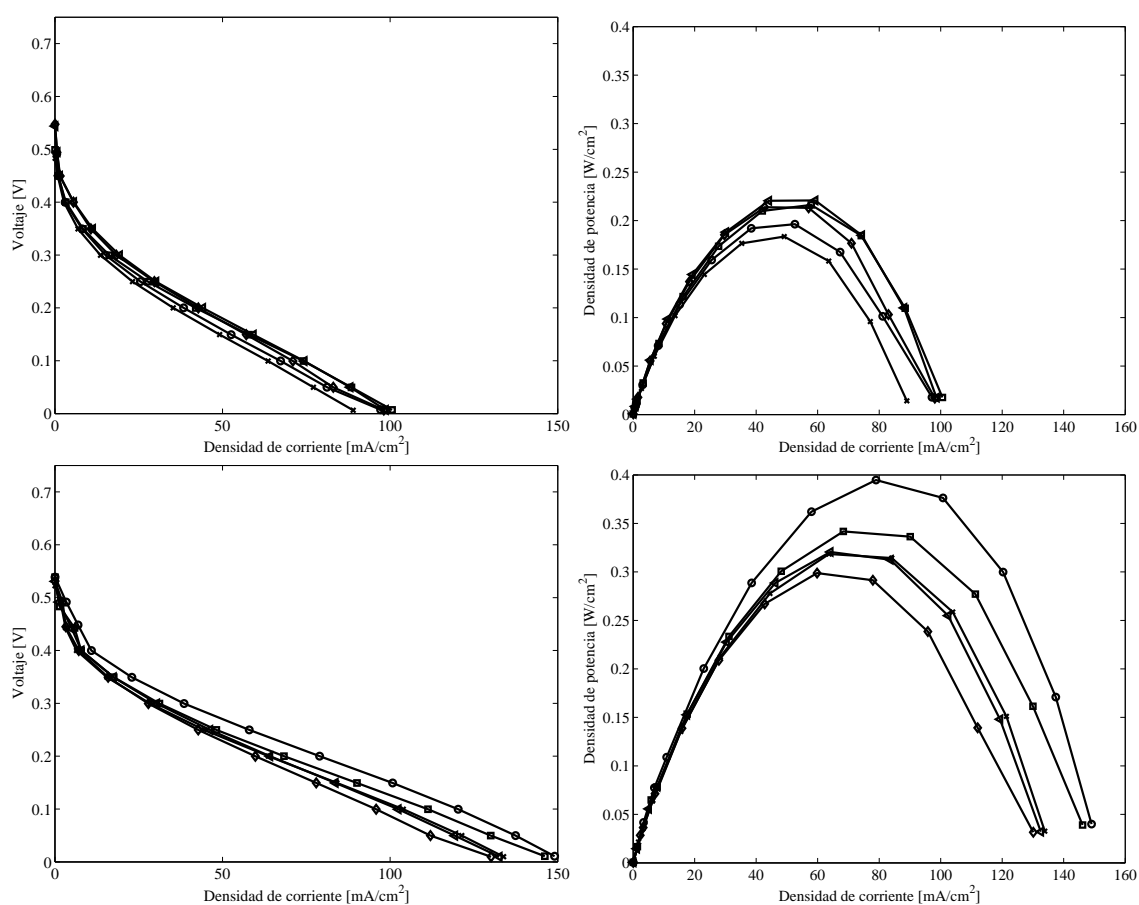


Figura A.1: Repetibilidad de las curvas de polarización y de densidad de potencia a 1 M, 10 cc/min, 60°C arriba y a 80°C abajo.

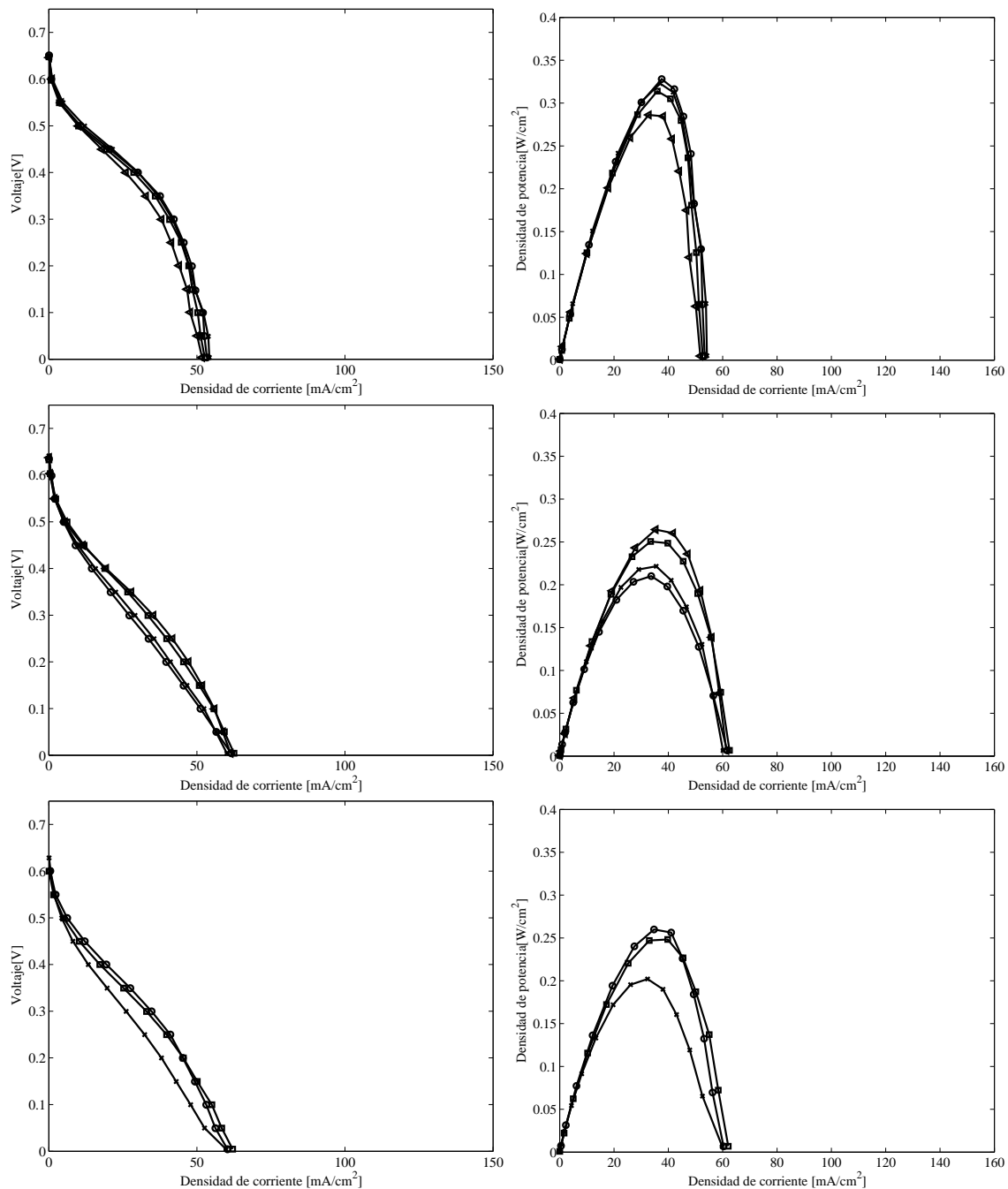


Figura A.2: Repetibilidad de las curvas de polarización y de densidad de potencia a 0.125 M, 80°C, 5 cc/min arriba, 10 cc/min en el medio y a 25 cc/min en la parte inferior.

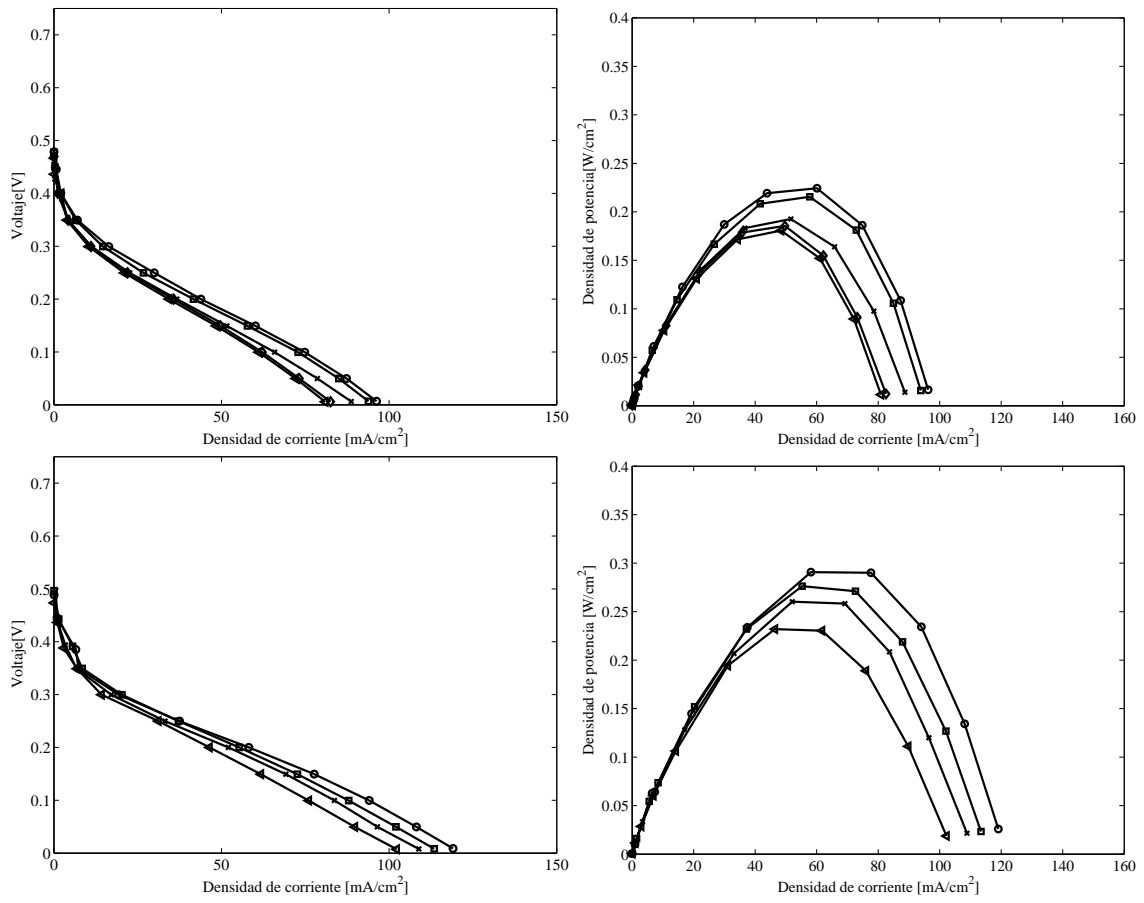


Figura A.3: Repetibilidad de las curvas de polarización y de densidad de potencia a 2 M, 10 cc/min, 60°C arriba y a 80°C abajo.

A. Ensayos curvas de polarización

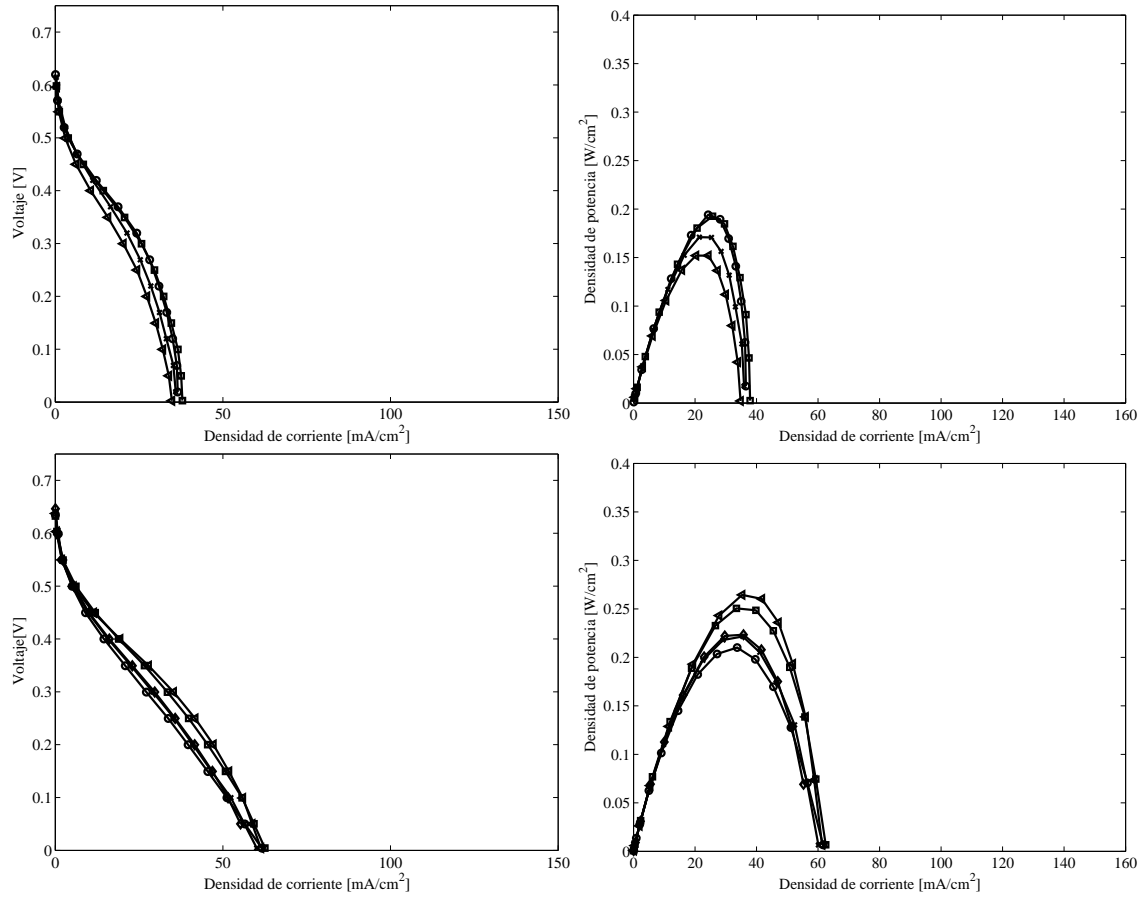


Figura A.4: Repetibilidad de las curvas de polarización y de densidad de potencia a 0.125 M, 10 cc/min, 60°C arriba y a 80°C abajo.

Ensayos EIS

B.1. Repetibilidad de los ensayos

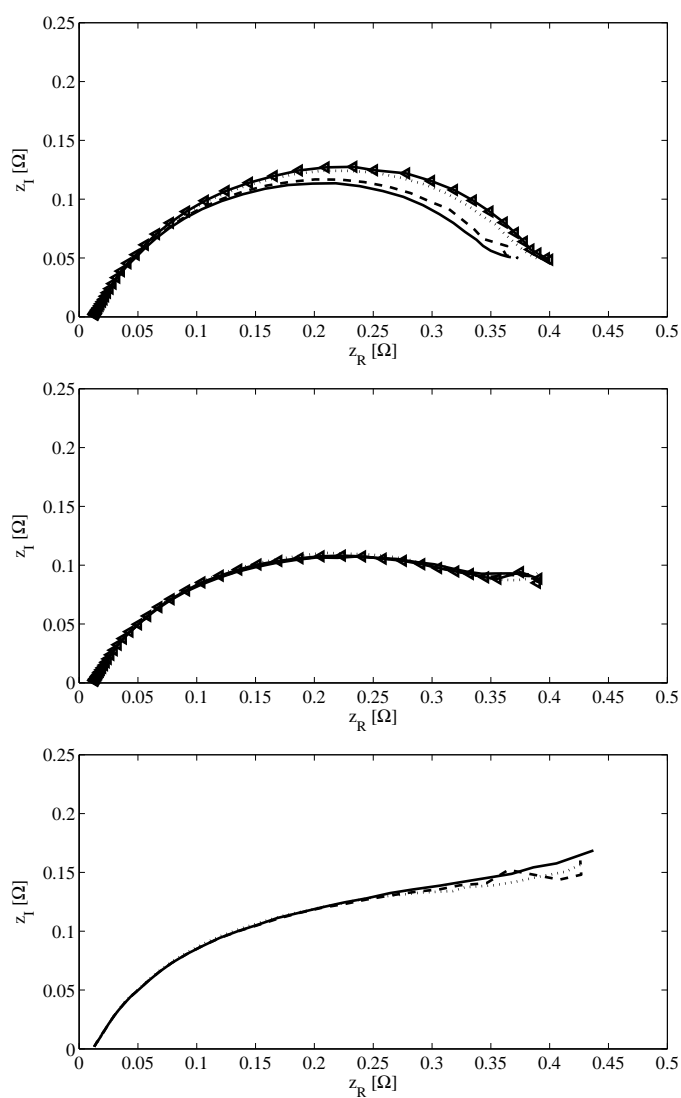


Figura B.1: Repetibilidad de las impedancias espectroscópicas a 0.3 V arriba, 0.15 en el medio y 0.03 abajo, de una disolución 0.125 M y 60°C.

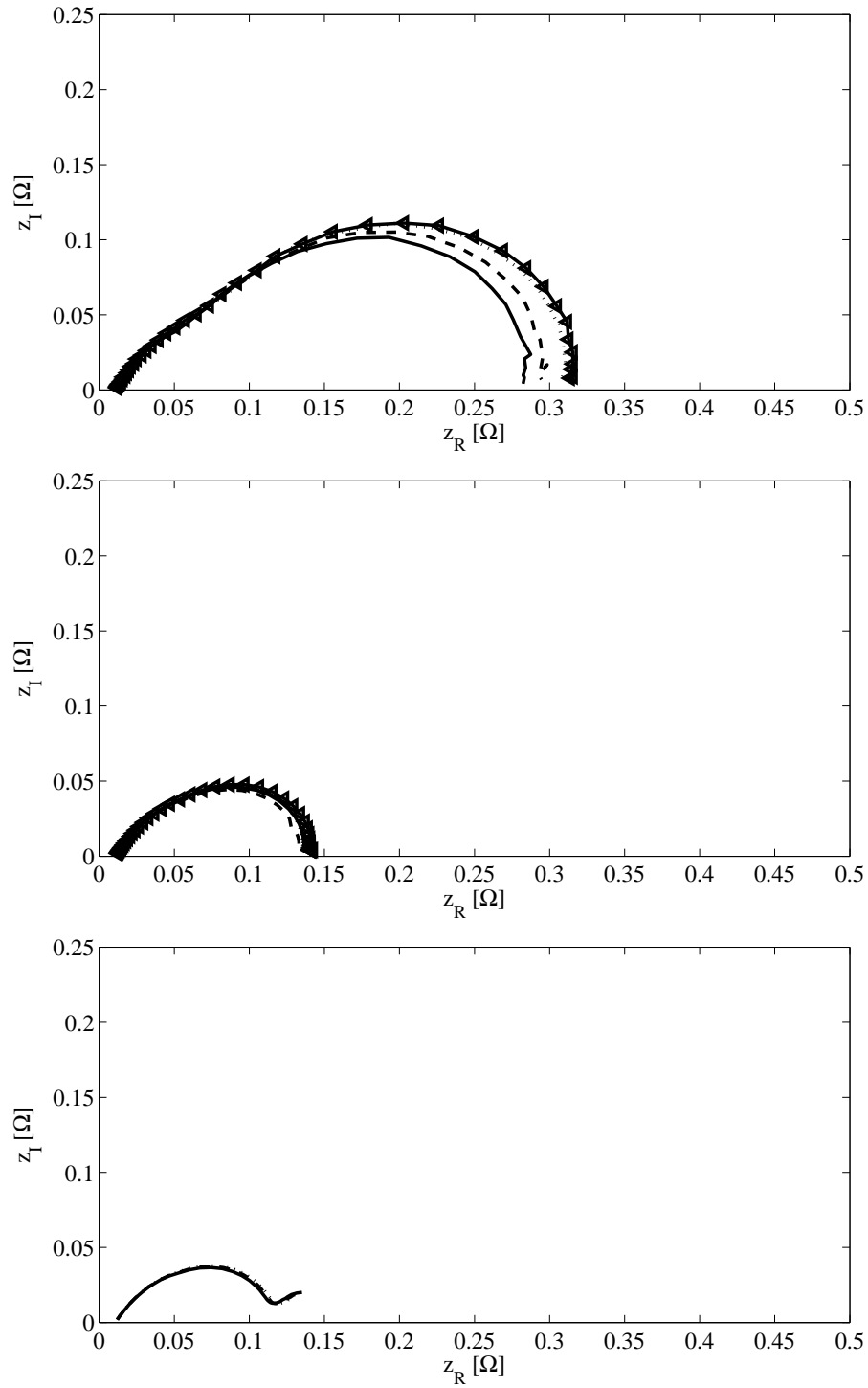


Figura B.2: Repetibilidad de las impedancias espectroscópicas a 0.3 V arriba, 0.15 en el medio y 0.03 abajo, de una disolución 1 M y 60°C.

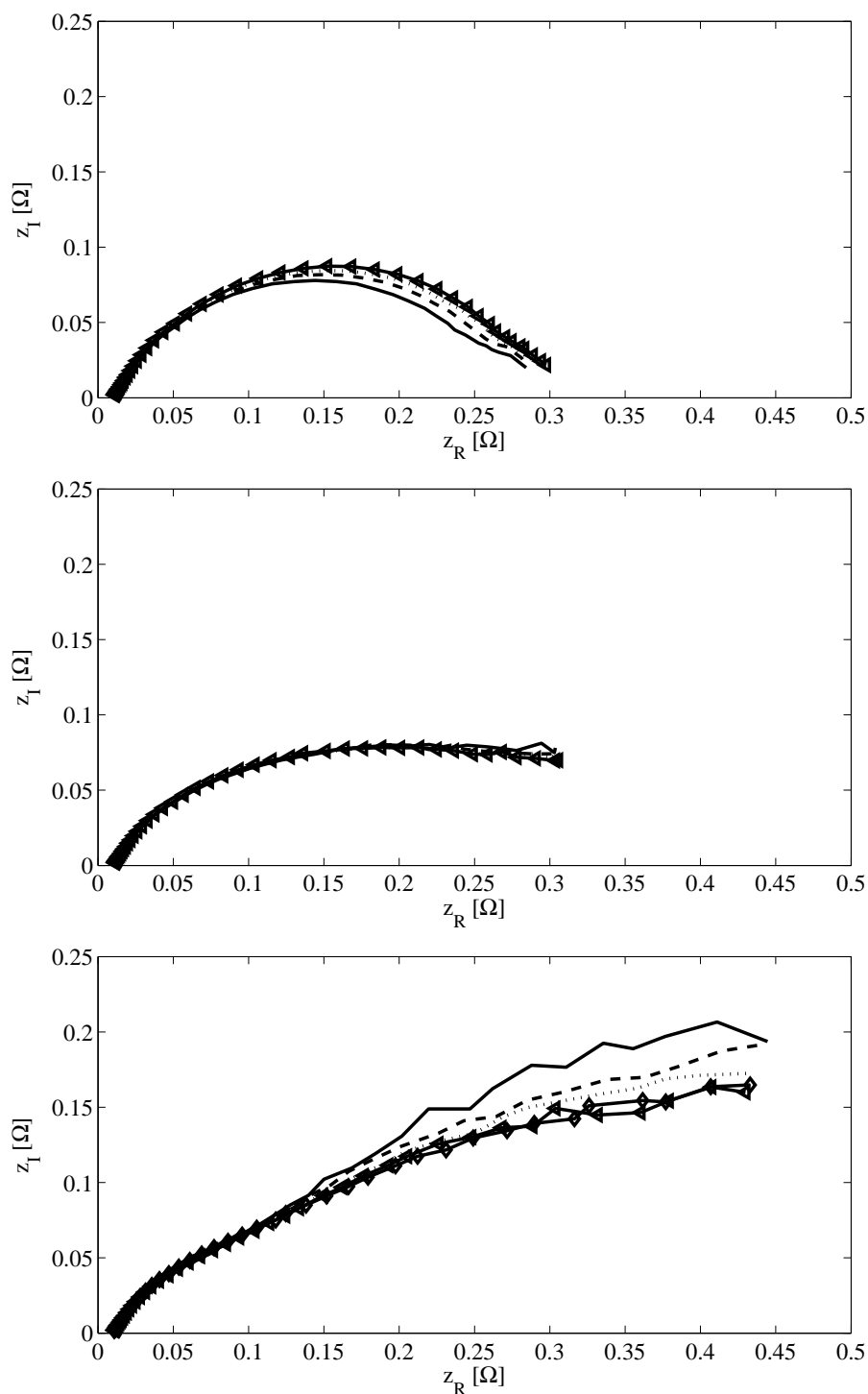


Figura B.3: Repetibilidad de las impedancias espectroscópicas a 0.3 V arriba, 0.15 en el medio y 0.03 abajo, de una disolución 0.125 M y 80°C.

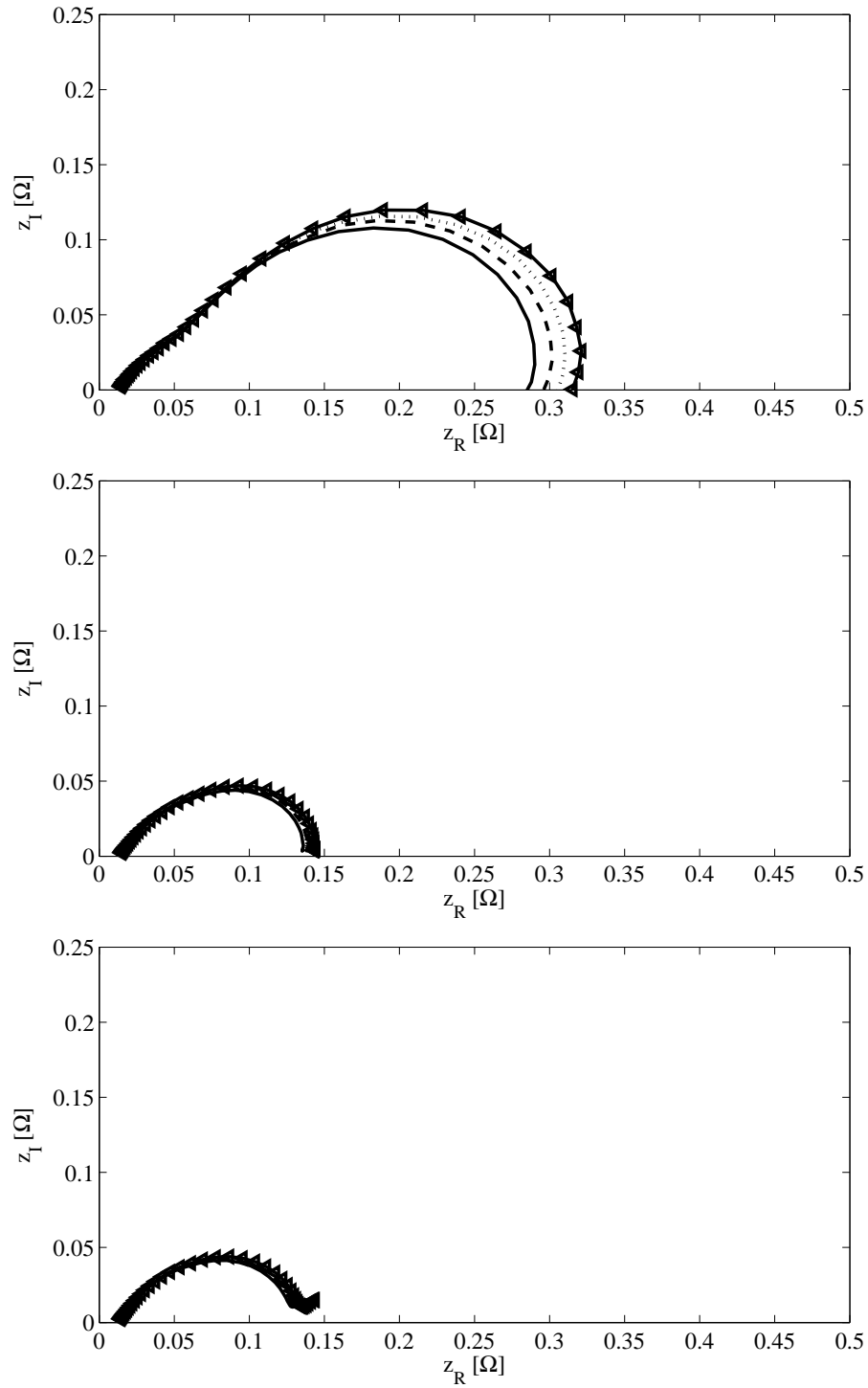


Figura B.4: Impedancias espectroscópicas a 0.3 V arriba, 0.15 en el medio y 0.03 abajo, de una disolución 2 M y 60°C.

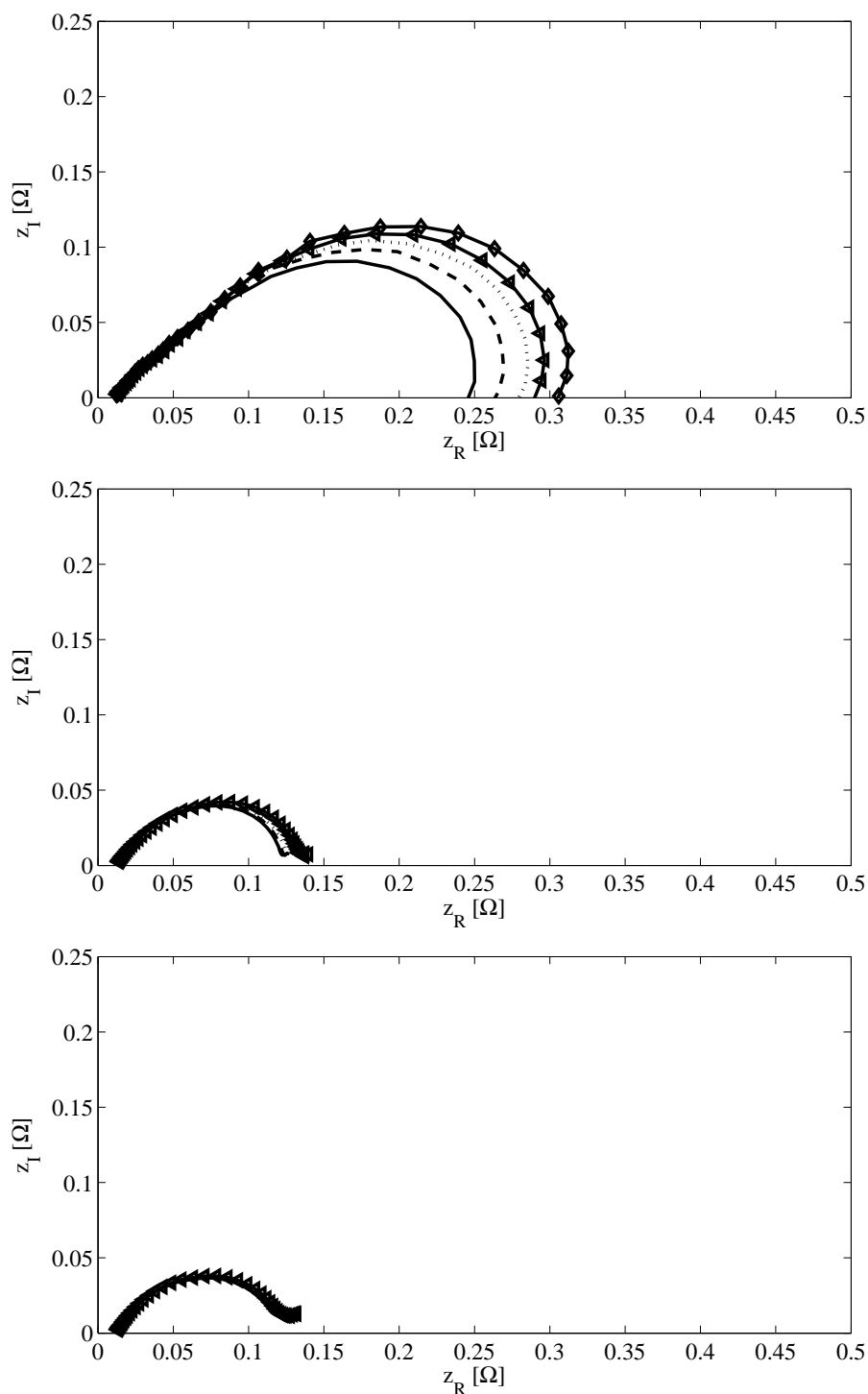


Figura B.5: Impedancias espectroscópicas a 0.3 V arriba, 0.15 en el medio y 0.03 abajo, de una disolución 2 M y 80°C.

Especificaciones a tener en cuenta al ensayar con DMFCs

El objetivo de este apéndice es dar a conocer las principales dificultades y errores cometidos al ensayar en una instalación a estrenar, con el objetivo de que próximos usuarios los tengan en cuenta. Al haber sido los primeros en enfrentarnos a la experimentación de pilas de combustible alimentadas por metanol se han encontrado numerables problemas iniciales. Los que merecen mayor atención son:

- Agua destilada

Es estrictamente obligatorio emplear agua destilada con las especificaciones de resistividad indicadas por el fabricante de la instalación. Se ha comprobado que en el caso de emplear agua con otras características, la pila de combustible muestra valores de densidad de corriente inusualmente bajos. Tras mantener agua destilada o desionizada en recirculación durante un mínimo de 24 h agua destilada, con el fin de limpiar posibles impurezas que hayan quedado retenidas en el interior de la pila, se obtuvieron valores aceptables.

- Alarmas

El usuario que se inicia en la experimentación de las pilas de combustible, ha de conocer al detalle la diversidad de alarmas informativas que muestra el software de control. En un principio se tuvieron grandes dificultades para conocer porqué la instalación procedía a la desconexión automática. El termopar es uno de los elementos que ha dado lugar a más problemas debido a su extremada sensibilidad a la hora de obtener valores. Un fallo en la medida del termopar, implica la desconexión automática de la instalación, por lo que de ocurrir dicho fallo de forma continuada, se aconseja reemplazar este dispositivo lo antes posible.

- Aislantes térmicos

Una de las mayores dificultades con las que se ha tenido que lidiar es la disipación en forma de calor. Se aconseja realizar los experimentos en un habitáculo climatizado a unos 23°C, ya que cuando la temperatura ambiente ha disminuido a valores por debajo de los 18°C, propia de los meses de invierno, ha sido

difícil alcanzar y mantener temperaturas elevadas como las que requieren los experimentos de las DMFCs. Para mitigar este efecto, se ha fabricado en el laboratorio un aislante de poliespan, obteniendo resultados muy satisfactorios.

- MEA

Uno de los primeros errores que cometimos al montar la pila de combustible es colocar la MEA de forma errónea. Esto dio lugar a valores incoherentes, como pueden ser los valores negativos. Para el caso de las pilas de combustible alimentadas con metanol, el electrodo correspondiente al ánodo ha de estar fabricado del bimetálico PtRu para evitar el envenenamiento por CO, mientras que el correspondiente al cátodo está fabricado exclusivamente de Pt.

- Bomba peristáltica.

La incorrecta calibración de la bomba peristáltica ha provocado que muchos de los experimentos hayan tenido que ser repetidos. El fabricante de este dispositivo proporciona la información necesaria para realizar un calibrado correcto. Dado que los manguitos que componen la bomba se van desgastando por el uso, se aconseja realizar un calibrado de forma periódica.

- Estacionalidad

Como ya se ha explicado en el Capítulo 5 es aconsejable emplear superficies de MEA inferiores a 25 cm². Estas dimensiones han implicado tiempos de estabilización extremadamente largos. La pila de combustible ha tenido que estar funcionando un mínimo de 2 h antes de realizar el primer experimento. Se recuerda que en este documento se ha demostrado que cuanto más estable es el funcionamiento de la pila de combustible, más exactos y fiables son los resultados obtenidos.

Se espera que la información que aquí se recoge sea de utilidad para futuros usuarios.

Bibliografía

- [1] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Applied Energy* 88 (2011) 981-1007.
- [2] R.O'Hayre, S.W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz. *Fuell Cell Fundamentals*, John Wiley and sons, Inc. 2005
- [3] X.Z. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang. *Electrochemical Impedance Spctros-copy in PEM Fuel Cells. Fundamental and Applications*. Springer. 2008.
- [4] K. Scott, W. Taama, J. Cruickhank. Performance and modelling of direct methanol solid polymer electrolyte. *J. of Power Sources* 65 (1997) 159-171.
- [5] M. Vera. A single-phase model for liquid-feed DMFCs with non-Tafel kinetics. *J. of Power Sources* 171 (2007) 763-777.
- [6] X. Z. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications*. Springer. 2010.
- [7] J. Liu, T. S. Zhao, R. Chen and C. W. Wong. Effect of methanol concentration on pasive DMFC performance. *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 288-294.
- [8] S. Song, W. Zhou, Zhenxing Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras. The effect os methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 65-72.
- [9] Y. Wanga, K. S. Chenb, J. Mishlera, S. C. Choa, X. C. Adrohera. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy* 88 (2011) 981-1007.
- [10] A. Heinze, V. M. Barragán. A review of the State-of-the-arte of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. *J. of Power Sources* 84 (1999) 70-74.
- [11] Barsoukov. *Impedance Spectroscopy. Theory, experiments and Aplications*, John Wiley and sons, Inc. 2005.
- [12] www.scribner.com.
- [13] P.Zhou, C.W.Wu, G.J.Ma, *J of Power Sources*, 163 (2007) 874-881.

- [14] T. S. Zhao, C. Xu, R. Chen, W. W. Yang. Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells. P. in Energy and Combustion Science 35 (2009) 275-292.

